



Sveučilište u Zagrebu

Grafički fakultet

Gorana Petković

**UTJECAJ MODIFICIRANOGA
POLIVINIL-ACETATNOGA ADHEZIVA
NANOČESTICAMA NA KVALITETU
GOTOVIH GRAFIČKIH PROIZVODA**

DOKTORSKI RAD

Mentorica:

doc. dr. sc. Suzana Pasanec Preprotić

Zagreb, 2020



University of Zagreb

Faculty of Graphic Arts

Gorana Petković

**THE INFLUENCE OF MODIFIED
POLYVINYL ACETATE ADHESIVE WITH
NANOPARTICLES ON THE QUALITY OF
THE END GRAPHIC PRODUCTS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Asst. prof. Suzana Pasanec Preprotić, PhD

Zagreb, 2020

UDK 686.1:655.534:665.93

Imenovano Povjerenstvo za ocjenu doktorskoga rada:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Bolanča Mirković, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednica
2. prof. dr. sc. Mirela Rožić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica
3. prof. dr. sc. Tanja Pušić, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno tehnološki fakultet, vanjska članica

Imenovano Povjerenstvo za obranu doktorskoga rada:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Bolanča Mirković, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, predsjednica
2. prof. dr. sc. Mirela Rožić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, članica
3. prof. dr. sc. Tanja Pušić, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, vanjska članica
4. izv. prof. dr. sc. Dubravko Banić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, zamjenski član
5. izv. prof. dr. sc. Snežana Miljanić, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet, zamjenska vanjska članica

Mentorica: doc. dr. sc. Suzana Pasanec Preprotić, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet

Datum obrane doktorskoga rada: 18. lipnja 2020.

Mjesto obrane doktorskoga rada: Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet

Povjerenstvo za obranu doktorskoga rada donijelo je sljedeću odluku:

„Obranila s ocjenom summa cum laude (*s najvećom pohvalom*) jednoglasnom odlukom Povjerenstva“

INFORMACIJE O MENTORICI

Suzana Pasanec Preprotić rođena je 19. srpnja 1972. godine u Zagrebu. Nakon završetka srednje Grafičke škole, upisuje Grafički fakultet gdje je 2001. diplomirala, a potom 2012. godine i doktorirala. Docentica je u području grafičke tehnologije te nositeljica nekoliko kolegija na preddiplomskom, diplomskom i poslijediplomskom studiju Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Katedri za knjigoveštvo i ambalažu. Temeljno područje njezinih istraživanja i glavna tema objavljenih znanstvenih, preglednih i stručnih radova vezani su uz doradne grafičke procese, prvenstveno kvalitetu uveza te interakcije papira i adheziva (matični broj znanstvenika: 303526). Osim što aktivno sudjeluje na brojnim međunarodnim i domaćim znanstveno-stručnim skupovima, članica je i odbora za grafičku tehnologiju pri Hrvatskom zavodu za norme, suorganizatorica kreativnih radionica za nadarenu djecu osnovnih škola grada Zagreba te djecu s intelektualnim poteškoćama Zagrebačke županije, a od 2014. godine i predsjednica povjerenstva za osiguravanje kvalitete Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALA

Od srca hvala svima koji su pomogli pri izradi ovog doktorskog rada, ali i na različite načine oblikovali moj život proteklih godina.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Suzani Pasanec Preprotić, mojoj mentorici, na uloženom vremenu i nesebičnom prenošenju znanja i iskustava. Hvala Vam što ste vjerovali u mene, poticali me na samostalnost, omogućili kreativnu slobodu i ohrabivali prilikom realizacije svih ideja ovog rada!

Posebno hvala dr. sc. Marini Vukoje, mojoj prijateljici i kolegici, koja me je uvela u sve čari znanstveno-istraživačkog rada i uvijek bila spremna pomoći. Hvala ti za sve sugestije, konstruktivne komentare i podršku. Zbog naših eksperimenata ovo razdoblje će mi ostati u trajnom sjećanju kao jedno od najljepših životnih iskustava:)

Zahvaljujem se svim profesorima poslijediplomskog doktorskog studija, a posebno prof. dr. sc. Mireli Rožić i izv. prof. dr. sc. Ivani Bolanči Mirković, na svim korisnim savjetima, komentarima i potpori tijekom studija te prilikom izrade ovog rada. Zahvaljujem se i članovima Katedre za grafičke materijale i tiskovne forme na pomoći tijekom provedbe eksperimentalnih mjerenja.

Hvala mojim dragim kolegicama i kolegama, doc. dr. sc. Branki Lajić, izv. prof. dr. sc. Dubravku Baniću i doc. dr. sc. Raheli Kulčar, što su vjerovali u mene i uvijek bili tu za mene. Hvala našoj Lei Tijan, dipl. iur., na svim lijepim riječima i podršci te vremenu koje ulaže kako bi nama doktorandima pojednostavnila i olakšala popunjavanje najrazličitijih obrazaca:) Hvala mojim studenticama i studentima - Adriani, Ani, Marini, Željku i Mariu.

Beskrajno hvala mom Nikoli, mojoj obitelji i prijateljima na vjeri da ću jednog dana biti tu gdje jesam. Nikola, hvala ti za strpljenje, bezgraničnu potporu i ljubav! Mama, hvala ti što sve moje dvojbe uvijek proživljavaš zajedno sa mnom:) Anamarija, hvala ti što si uvijek uz mene i što si ti uvijek jednostavno ti. Željka, hvala na svim riječima podrške i ohrabrenja, a najviše na beskonačnom slušanju o nelogičnostima i procedurama:) Marko, hvala ti što me uvijek bodriš i iskreno se raduješ sa mnom.

Važno je imati one prave!

SAŽETAK

Bešavna forma uveza godinama se smatrala manje kvalitetnom i manje trajnom opcijom u odnosu na šivane forme. Napredak tehnologije lijepljenja, smanjenje vremena isporuke i uvođenje novih inovativnih materijala utjecali su na popularizaciju ove forme uveza. Odabir vrste adheziva u doradnim procesima ovisi o svojstvima adhezenata, zahtjevima krajnje upotrebe, veličini proizvodnje te dostupnim procesima lijepljenja. Kako bi polivinil-acetatni (PVAc) adheziv, korišten u proizvodnji malih naklada grafičkih proizvoda, postao učinkovitiji i pouzdaniji te kako bi se povećala kvaliteta gotovih grafičkih proizvoda, provedena je modifikacija PVAc adheziva dodavanjem nanočestica silika (SiO_2) i titan-dioksida (TiO_2). Uspješnost utjecaja modifikacije PVAc adheziva nanočesticama sustavno je istražena, a kriteriji kvalitete gotovih bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda jasno su definirani čvrstoćom uveza bešavno uvezanih knjiga, otpornošću adhezijskih spojeva na ljuštenje te definiranjem i dodjeljivanjem oznaka za vizualnu evaluaciju stupnja otvaranja knjižnog bloka i ukupnog vizualnog dojma. Uspješnost modifikacije PVAc adheziva nanočesticama uvjetovana je zadržavanjem već postojećih pozitivnih svojstava ispitivanog adheziva, kao što su elastičnost osušenog filma, nevidljivost linije lijepljenja i zadovoljavajuća otpornost na starenja te pozitivnim djelovanjem nanočestica na njegova limitirajuća svojstva – čvrstoću gotovog proizvoda, dugo vrijeme sušenja i nisku otpornost na promjene temperature i vlage. Optimalni udio nanočestica u PVAc adhezivu određen je nakon analize morfološke strukture papir-adheziv uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom te procjenom slobodne površinske energije metodom određivanja kontaktnih kutova. Dodatkom 1% SiO_2 nanočestica u PVAc adheziv čvrstoća uveza znatno se povećala (do 27,50%), a 1% TiO_2 nanočestica neznatno smanjila ili povećala. Također, zabilježeno je povećanje postojanosti kvalitete uveza prilikom dodatka obiju vrsta nanočestica (do 75,14%), kao i povećanje otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje (do 23,88%). Razlika u boji osušenog filma PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva nije vidljiva golim okom, a sve vrste ispitivanih adheziva zadovoljavajuće su otpornosti na starenje. Elastičnost nano- SiO_2 PVAc adheziva veća je u odnosu na ostale ispitivane adhezive, a nano- TiO_2 PVAc adheziv najbrže se suši. Dodatno, dodatak nanočestica pozitivno je utjecao na povećanje otpornosti PVAc adhezijskih spojeva na promjene temperature i vlage.

Ključne riječi: bešavni uvez knjige, polivinil-acetatni adheziv, nanomodificirani adheziv, adhezijski spoj, učinkovitost adhezije, čvrstoća uveza, otpornost na ljuštenje.

EXTENDED ABSTRACT

Adhesives are non-metal materials that are used to join two or more components based on their chemical and physical properties during the application of adhesive. The adhesion bonding process is possible primarily due to the adhesion and cohesion attraction forces between the adhesive and the adherent. The adhesive binding type, despite its high representation and cost-effectiveness, was for years considered to be a lower quality and less durable option than the sewn binding type. Adhesive binding is growing in popularity due to advancements in adhesive binding technology, shorter delivery time and the introduction of innovative materials. It is suitable for medium volume books (50 – 250 pages) and enables the production of durable and flexible end-products in accordance with today's market needs.

The selection of adhesive type for graphic postprocesses depends on the nature of the adherents, the end-use performance requirements, the production volume and the available adhesive bonding processes. Polyvinyl acetate (PVAc) adhesives are widely used adhesives in the graphic industry for paper, board, leather and cloth. In this study, the modification of PVAc adhesive, suitable for the short runs of graphic products, by adding silica (SiO_2) and titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles was carried out in order to produce more reliable, high-performing adhesive and to increase the end-product quality. The efficacy of PVAc adhesive modification with nanoparticles was systematically investigated. The quality criteria for adhesive bound books are clearly defined by the bookbinding strength, by the peel resistance of adhesive joints and by the definition and assignment of marks for the book opening behaviour and the overall visual impression evaluation.

The modification of PVAc adhesive with nanoparticles is successful if the adhesive retains its existing positive properties, such as satisfactory resistance to aging and elasticity and invisibility of the dry adhesive film, with a positive effect of nanoparticles on its limiting properties: end-product strength, long drying time and low resistance to temperature and humidity changes. The optimum nanoparticle concentration in PVAc adhesive was defined by determining the surface free energy and by analysing the morphological structure of the paper-adhesive samples by scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy.

The page-pull binding strength results showed a significant increase in binding strength by the addition of 1% SiO₂ nanoparticles in PVAc adhesive (10.34% – 27.50%), regardless of the paper type used in a book block. By the addition of 1% TiO₂ nanoparticles, the binding strength was slightly decreased or increased (-7.5% – 6.49%), depending on the paper type used for making the book blocks. In addition, the modification of PVAc adhesive caused a significant consistency improvement in binding quality, i.e. a reduction in the coefficient of variation (43.18% – 75.14% [SiO₂]; 8.72% – 48.37% [TiO₂]). All uncoated book blocks, regardless of the PVAc adhesive type used, achieved very good durability, while the coated book blocks had poor durability and were not suitable for adhesive bookbinding with PVAc adhesives. The modification of PVAc adhesive with SiO₂ and TiO₂ nanoparticles increased the peel resistance of adhesive joints (6.00% – 23.88% [SiO₂]; 2.38% – 9.10% [TiO₂]). The addition of SiO₂ nanoparticles to the PVAc adhesive had a positive impact on the visual evaluation of the adhesive bookbinding quality. The visual evaluation of the book blocks after adding TiO₂ nanoparticles remained almost unchanged or was slightly improved. The elasticity of the adhesive, based on the material toughness, was increased by 9.15% by adding SiO₂ nanoparticles. TiO₂ nanoparticles significantly reduced the elasticity of PVAc adhesive, by 44.47%. The colour difference between dried PVAc adhesive film and dried nanomodified PVAc adhesive films was not visible, but it was slightly larger for adhesive modified with TiO₂ nanoparticles. All adhesives tested showed satisfactory resistance to UV radiation, i.e. accelerated aging. The drying time of nano-TiO₂ PVAc adhesive was much shorter than the drying time of unmodified PVAc adhesive. Nano-SiO₂ PVAc adhesive had a slightly longer drying time than the original PVAc adhesive. The addition of nanoparticles had a positive effect on increasing the resistance of adhesive joints to temperature and humidity changes. Nano-TiO₂ PVAc adhesive joints were the most resistant to these changes.

Given that the quality of adhesive joints largely depends on the consistency of the materials, procedures, methods and testing conditions used, it is necessary to define them precisely to (if they are not defined in international standards or if standards do not exist) to ensure the reliability and reproducibility of the results obtained. The guidelines for the systematic investigation of adhesive joint quality are clearly defined in the first data package (PP_01), along with an expected numerical range of the results and the coefficient of variation for each quality test performed, in order to reduce measurement uncertainty and ensure correct evaluation of the results in further research. The second data package (PP_02) provides the

quality comparison of all the adhesive joints tested in this study, while the third data package (PP_03) provides a simple quality comparison of all tested groups of adhesive bound books.

Based on the results presented, it can be concluded that there is no universal PVAc adhesive that can fulfil all the postpress graphic processes, and it is usually necessary to compromise when selecting the most appropriate adhesive according to a practical adhesive system and the requirements of the end user.

Keywords: adhesive binding type, polyvinyl acetate adhesive, nanomodified adhesive, adhesive joint, adhesion performance, bookbinding strength, peel resistance.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKA RAZMATRANJA PROBLEMATIKE.....	4
2.1. Grafička industrija danas	4
2.2. Forma uveza knjige.....	7
2.3. Bešavna forma uveza	8
2.4. Odabir vrste adheziva	10
2.5. Polivinil-acetatni (PVAc) adhezivi	12
2.6. Pregled dosadašnjih istraživanja	15
2.7. Kvaliteta gotovih proizvoda.....	17
2.7.1. Papiri u knjigoveštvu.....	18
2.7.2. Adhezivi u knjigoveštvu.....	21
2.7.3. Karakterizacija površine materijala adhezijskog spoja	22
2.7.3.1. Slobodna površinska energija (SFE)	22
2.7.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	24
2.7.3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)	25
2.7.4. Odlike kvalitetne bešavno uvezane knjige	25
3. PLAN, STRUKTURA I STRATEGIJA ISTRAŽIVANJA	30
3.1. Materijali.....	31
3.1.1. Polivinil-acetatni (PVAc) adheziv	31
3.1.2. Silika (SiO ₂) i titan-dioksid (TiO ₂) nanočestice	31
3.1.3. Adherenti - papiri	32
3.2. Metode i uređaji	32
3.2.1. Karakterizacija papira	32
3.2.1.1. Udio vlage	32
3.2.1.2. Udio kalcijeva karbonata.....	32
3.2.1.3. Udio pepela	33

3.2.1.4.	Površinska upojnost.....	33
3.2.1.5.	Mehanička (vlačna) čvrstoća.....	34
3.2.2.	Određivanje slobodne površinske energije	34
3.2.3.	SEM mikroskopija.....	35
3.2.4.	FTIR spektroskopija	35
3.2.5.	Čvrstoća bešavno uvezanih knjiga (<i>page pull test</i>).....	35
3.2.6.	Otpornost adhezijskih spojeva na ljuštenje (<i>T-peel test</i>).....	37
3.2.7.	Vizualna evaluacija kvalitete bešavno uvezanih knjiga	37
3.2.8.	Faktor krutosti papira	38
3.2.9.	Elastičnost adheziva	39
3.2.10.	Boja adheziva	41
3.2.11.	Brzina sušenja adheziva	41
3.2.12.	Otpornost adhezijskih spojeva na promjene temperature i vlage.....	43
3.2.13.	Otpornost adheziva na UV zračenje.....	43
3.3.	Faze istraživanja	43
3.3.1.	Prva faza istraživanja	43
3.3.1.1.	Alati.....	43
3.3.1.2.	Postupak pripreme nanomodificiranih PVAc adheziva	44
3.3.1.3.	Priprema i selekcija uzoraka za provedbu istraživanja	45
3.3.1.4.	Način i tehnika apliciranja adheziva	47
3.3.1.5.	Jačina pritisne sile i trajanje prešanja	48
3.3.1.6.	Optimalni udio vode u PVAc adhezivu.....	48
3.3.1.7.	Optimalni udio nanočestica u PVAc adhezivu.....	48
3.3.2.	Druga faza istraživanja.....	48
3.3.3.	Treća faza istraživanja.....	49
3.3.4.	Četvrta faza istraživanja	49
3.3.5.	Peta faza istraživanja.....	52

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA	53
4.1. Selekcija uzoraka mjerenjem debljine nanosa adheziva.....	53
4.2. Utjecaj tehnike lijepljenja na čvrstoću uveza knjige	54
4.3. Utjecaj jačine pritisne sile i vremena prešanja na čvrstoću adhezijskog spoja.....	58
4.4. Određivanje optimalnog udjela vode u PVAc adhezivu.....	61
4.5. Određivanje optimalnog udjela nanočestica u PVAc adhezivu.....	63
4.6. Kemijska i fizikalna karakterizacija papira	71
4.7. Određivanje čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjiga povlačenjem stranica knjige (<i>page pull test</i>)	73
4.8. Određivanje otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje (<i>T-peel test</i>)	83
4.9. Određivanje kvalitete bešavno uvezanih knjiga vizualnom evaluacijom uz određivanje faktora krutosti papira	85
4.10. Usporedba elastičnosti PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva	87
4.11. Usporedba boje PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva.....	89
4.12. Usporedba brzine sušenja PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva.....	91
4.13. Usporedba otpornosti PVAc adhezijskih spojeva i nanomodificiranih PVAc adhezijskih spojeva na promjene temperature i vlage	92
4.14. Usporedba otpornosti PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva na UV zračenje	95
4.15. Prijedlog jednostavne metode brzog odabira kompatibilnijeg PVAc adheziva	103
4.16. Izrada jednostavne baze podataka.....	106
5. ZAKLJUČAK	109
6. LITERATURA.....	113
PRILOG 1: POPIS SLIKA.....	123
PRILOG 2: POPIS TABLICA.....	128
PRILOG 3: POPIS KORIŠTENIH STANDARDA	131
PRILOG 4: OPŠIRNIJI PRIKAZ REZULTATA ISTRAŽIVANJA	132
PRILOG 5: PRIKAZ KORIŠTENIH ALATA I UREĐAJA.....	164

PRILOG 6: PAKET PODATAKA	169
ŽIVOTOPIS.....	171
POPIS JAVNO OBJAVLJENIH RADOVA AUTORA	172

1. UVOD

„Tko ne istražuje, nema o čemu podučavati.“

- nepoznat autor

Tržište grafičkih proizvoda neprestano se mijenja, a grafičke proizvode današnjice karakterizira visoki stupanj personalizacije i prilagodbe potrošaču uz zadovoljavanje visokih kriterija tehnoložnosti proizvoda. U posljednjih desetak godina suočeni smo s negativnim trendom pada vrijednosti proizvodnje svih skupina grafičkih proizvoda (osim ambalaže) uslijed smanjenja veličine proizvodnje, odnosno smanjenjem naklada [1]. Prema izvješću Hrvatske gospodarske komore iz 2015. godine, 95% aktivnih hrvatskih grafičkih tvrtki kvalificirane su kao male [2], a razvojem digitalnih tehnika tiska konačno je moguće okrenuti se novim poslovnim modelima temeljenima na pojedinačnoj proizvodnji ili proizvodnji malih naklada, eliminaciji prevelikih zaliha i tisku na zahtjev. Stoga, projektiranje i dizajniranje grafičkih proizvoda, u skladu sa suvremenim tržišnim potrebama, zahtijeva uvođenje novih inovativnih procesa i materijala u kompletan proces izrade željenog grafičkog proizvoda – dizajn, pripremu, tisak, ali i često zanemarene doradne procese.

Važnost doradnih procesa posebice je naglašena prilikom proizvodnje knjigoveških proizvoda jer otisnuti ili neotisnuti arci papira upravo doradnim grafičkim procesima poprimaju formu knjižnog bloka, a konačni izgled nakon uvezivanja u jednodijelne ili višedijelne, meke ili tvrde korice. Iako najzastupljenija i najisplativija, bešavna (lijepljena) forma uveza godinama se smatrala manje kvalitetnom i manje trajnom opcijom u odnosu na šivane forme [3]. Napretkom tehnologije lijepljenja i smanjenjem vremena isporuke dolazi do popularizacije bešavnih formi uveza pri izradi knjigoveških proizvoda srednjeg opsega (50 – 250 stranica), a time i do potrebe uvođenja novih inovativnih materijala i provedbe ispitivanja kompatibilnosti adhirenata i adheziva u odabranim adhezijskim sustavima.

Današnje smjernice za razvoj tehnologije adheziva fokusirane su na zamjenu adheziva na bazi otapala s adhezivima na bazi vode [4], a u skladu s trendovima proizvodnje, odnosno zamjenom masovne proizvodnje masovnom prilagodbom potrošačima, u posljednjih nekoliko godina polivinil-acetatni adhezivi (u daljnjem tekstu PVAc) ponovno dobivaju na značaju unutar knjigoveške proizvodnje. Pogodni su za sljepljivanje papira, plastike, metalnih folija,

koža, tkanina i drva [5], [6]. PVAc adhezivi odlikuju se brojnim prednostima, ali i nekim limitirajućim nedostacima u odnosu na ostale adhezive korištene u knjigoveškoj proizvodnji (npr. slabija čvrstoća uveza, niska otpornost na promjene temperature i vlage, dugo vrijeme sušenja).

Glavni cilj ovog doktorskog rada je poboljšanje svojstava polivinil-acetatnoga adheziva modifikacijom nanočesticama silika (SiO_2) i titan-dioksida (TiO_2) u svrhu povećanja kvalitete gotovih proizvoda. Posebna pažnja pridaje se sustavnom istraživanju kvalitete i jasnom definiranju kriterija kvalitete gotovih bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda te smanjenju mjerne nesigurnosti i vrednovanju pouzdanosti istraživanja. U radu se istražuju tri osnovne hipoteze:

- H_1 - modifikacijom polivinil-acetatnoga adheziva nanočesticama primarno se povećava čvrstoća gotovih proizvoda,
- H_2 - dodatak nanočestica pozitivno djeluje na povećanje otpornosti adhezijskih spojeva na promjenu temperature i vlage te postojanost polivinil-acetatnoga adheziva na utjecaje starenja,
- H_3 - određivanjem adhezijskih parametara i karakterizacijom interakcija između papira i adheziva moguće je predvidjeti kvalitetu gotovih proizvoda.

Dosadašnja istraživanja modifikacije PVAc adheziva nanočesticama najčešće se temelje na dodavanju nanogline, celuloznih nanofibrila te SiO_2 i TiO_2 nanočestica, a usmjerena su prvenstveno na poboljšanje mehaničke čvrstoće novonastalih adhezijskih spojeva [7]–[12]. Zbog nedostatka sustavnog istraživanja i specifičnosti svakog pojedinog adhezijskog sustava, dosadašnja istraživanja i svojstva dobivenih nanokompozita nije moguće povezati s adhezijskim sustavima unutar doradne grafičke proizvodnje. Nadalje, prilikom modifikacije adheziva nanočesticama nije moguće utjecati samo na odabrana svojstva novonastalih nanokompozita, već je potrebno ispitati i zabilježiti sve promjene ključnih svojstava, prednosti i nedostataka modificiranog adheziva.

Uspješnost modifikacije PVAc adheziva nanočesticama i utjecaj nanomodificiranoga PVAc adheziva na kvalitetu gotovog proizvoda moguće je evaluirati cijelim nizom mjernih, ali i vizualnih analiza. Određivanjem slobodne površinske energije odabranih papirnih adherentata

i ispitivanih adheziva, analizom morfološke strukture papir-adheziv uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom te infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, određuje se optimalni udio SiO_2 i TiO_2 nanočestica u PVAc adhezivu. S obzirom da se kvaliteta gotovih knjigoveških proizvoda očituje u čvrstoći hrpta, kompaktnosti knjižnog bloka i ponašanju listova papira prilikom otvaranja, provodi se nekoliko kvantitativnih i kvalitativnih analiza gotovih proizvoda. Jedina standardizirana metoda evaluacije kvalitete uveza knjigoveških proizvoda vezana je uz određivanje čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjiga metodom povlačenja stranica knjige (*page pull test*). Klasifikacijom mjesta prekida veze povećava se razumijevanje mehanizma kidanja, a izračunom koeficijenta varijacije čvrstoće uveza donose se zaključci o postojanosti kvalitete gotovih proizvoda i ujednačenosti nanosa adheziva na svim dijelovima hrpta. Vizualna evaluacija gotovih knjigoveških proizvoda uključuje određivanje stupnja kontrole otvaranja knjižnog bloka, povezivanje dobivenih rezultata s faktorom krutosti papira te dodjeljivanje ocjene za ukupni vizualni dojam ispitivanog proizvoda. Uz određivanje kvalitete gotovih bešavno uvezanih knjiga s PVAc i nanomodificiranim PVAc adhezivima, dodatno se provode testovi usporedbe otpornosti na ljuštenje (*T-peel test*), elastičnosti, boje, brzine sušenja, otpornosti na promjene temperature i vlage te otpornosti na UV zračenje, nanomodificiranih PVAc adheziva u usporedbi s PVAc adhezivom.

Ispitivanje utjecaja modificiranog PVAc adheziva nanočesticama na kvalitetu gotovih grafičkih proizvoda provodi se u pet faza. U prvoj fazi odabiru se materijali te ispituju, analiziraju i definiraju svi tehničko-tehnološki parametri uzoraka adhezijskih spojeva dok se u drugoj fazi provodi dodatna karakterizacija odabranih papirnih adhirenata. Treća faza je ključna faza istraživanja koja obuhvaća sve navedene testove provjere kvalitete gotovih bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda. U četvrtoj fazi vrši se usporedba ostalih svojstava PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva, a završna faza uključuje uspostavu jednostavne baze podataka temeljene na rezultatima dobivenim u prethodnim fazama istraživanja.

2. TEORIJSKA RAZMATRANJA PROBLEMATIKE

„Ne tražite kupce za svoje proizvode, pronađite proizvode za svoje kupce.“

- Seth W. Godin

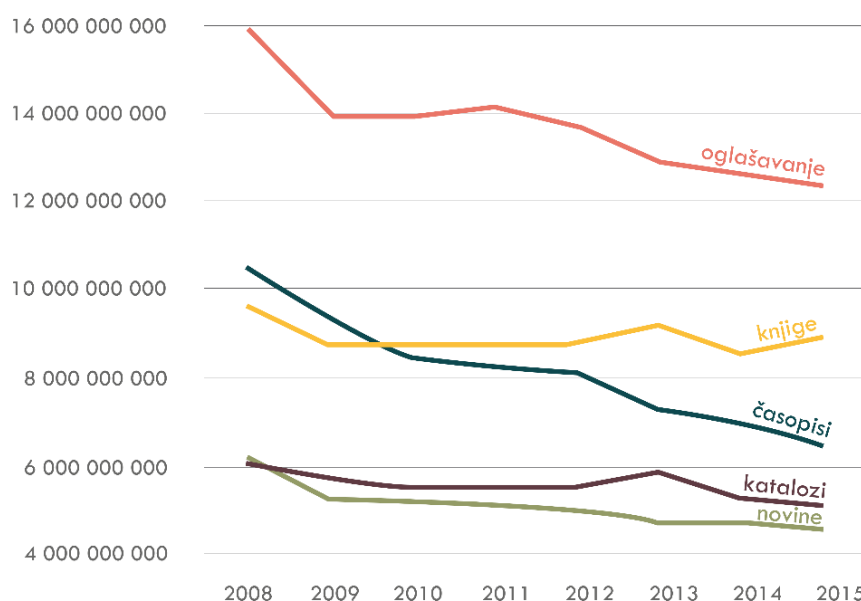
2.1. Grafička industrija danas

Pojava i razvoj elektroničke izdavačke djelatnosti, društvenih mreža i *online* marketinga utjecali su na negativan trend razvoja i neiskorištenost postojećih kapaciteta svjetske grafičke industrije. Razvojem digitalnih tehnika tiska masovna proizvodnja zamijenjena je masovnom prilagodbom potrošačima, a grafičke proizvode današnjice karakterizira visoki stupanj personalizacije i prilagodbe potrošaču uz zadovoljavanje visokih kriterija tehnološkičnosti proizvoda. Iako pojam personalizacije grafičkih proizvoda grafičarima već dugi niz godina nije nepoznat pojam, tek u novije vrijeme možemo govoriti i o njenoj ekonomskoj isplativosti. Kako bi konkurirali na tržištu, grafički proizvodi današnjice moraju osigurati optimalni odnos između uloženi resursa, postignute kvalitete i konačne cijene. Samo projektiranje idejnih rješenja i planiranje pojedinačne proizvodnje bitno se razlikuje od projektiranja i planiranja unutar serijske ili masovne proizvodnje. Dostupna oprema i tehnologija znatno su različite, što zahtjeva i potpuno drugačiju organizaciju proizvodnje. Oprema je manje specijalizirana, tehnološki proces slabije je strukturiran, potrebna je visoka kvalificiranost radnika, znatno je veća raznovrsnost repromaterijala, a udio troškova pripremnog dijela proizvodnje u ukupnim troškovima je veći. Međutim, kod pojedinačne proizvodnje i asortiman proizvoda je veći, izmjene u tijeku izrade su jednostavne, konstantno se radi na poboljšavanju kvalitete te se najčešće proizvodi za poznatog kupca i na zahtjev kupca [13]. Proizvodnjom na zahtjev eliminira se potreba za skladištenjem gotovih proizvoda, a rizik o ne prodaji je minimalan. Bitno je naglasiti da se od takvih proizvoda uvijek očekuje visoka kvaliteta, pa je promjena vrijednosti gotovih proizvoda na zahtjev kupca, uslijed reklamacija, neuobičajena [14]. Iako je proizvodnja na zahtjev karakteristična za digitalne tehnike tiska, ovisno o nakladi koriste se i konvencionalne tehnike, a personalizaciju takvih proizvoda moguće je ostvariti naknadnim dotiskivanjem određenih vizualnih elemenata u digitalnim tehnikama tiska.

Ukoliko se žele iskoristiti sve mogućnosti digitalnog tiska, potrebno je uzeti u obzir kompletan proces izrade željenog grafičkog proizvoda – dizajn, pripremu, tisak, ali i često zaboravljene doradne procese. Današnja doradna tehnologija razvija se u skladu s trendovima

povećanja fleksibilnosti i mogućnošću integracije unutar digitalnih i konvencionalnih proizvodnih procesa. Time se utječe na smanjenje vremena proizvodnje te povećanje produktivnosti i profitabilnosti unutar raznolikog proizvodnog asortimana [15], [16].

Prema istraživanjima britanskog instituta Smithers Pira te statističkim izvještajima Europskog grafičkog udruženja Intergraf, vrijednost proizvodnje svih skupina grafičkih proizvoda, pa tako i knjiga, od 2008. godine bilježi konstantan pad od oko 5% godišnje (Slika 2.1.). Značajan rast vrijednosti proizvodnje uočen je samo u području ambalaže [1], [17].



Slika 2.1. Vrijednost proizvodnje odabranih grafičkih proizvoda u €, 2008 – 2015 [1]

Nakon stotina godina prakticiranja uhodanih i dobro poznatih poslovnih modela u industriji knjiga, proces ostvarivanja zarade svih sudionika sustava izdavanja knjiga (autora, izdavača, proizvođača knjiga, prodavača i kupaca) nailazi na brojne izazove (Slika 2.2.). Unutar industrije knjiga problemi su se javljali postepeno i danas se mogu podijeliti u pet faza. Prva faza započela je osamdesetih godina prošlog stoljeća kada pojavom velikih maloprodajnih lanaca knjiga izdavači sve više gube kontrolu nad naslovima koje izdaju, žele objaviti ili promovirati. Maloprodajni lanci odlučuju što žele prodavati, a njihovo širenje uzrokovalo je i zatvaranje velikog broja lokalnih trgovina knjigama. Sljedeća faza javila se krajem devedesetih godina u kojoj, zbog pojave *online* knjižara, kupci sve više preuzimaju dio odgovornosti za odabir budućeg asortimana knjiga. Daljnjim razvojem *online* knjižara, dodatno potaknuto početkom Svjetske ekonomske krize u 2008. godini, dolazi do zatvaranja ne samo lokalnih, već i maloprodajnih lanaca trgovine knjigama. Početak 21. stoljeća obilježila je pojava digitalnog

tiska i popularizacija samoizdavaštva, čime je u trećoj fazi došlo do znatnog smanjenja naklada, ali i vraćanja kontrole procesa izdavanja knjiga u ruke autora, uz često potpuno izbacivanja izdavača iz tog procesa. Četvrta faza vezana je uz pojavu e-knjige i tablet računala, oko 2010. godine, čime su proizvođači bili prisiljeni smanjiti vrijednost materijala, a time i gotovog proizvoda. Uslijed dodatnih smanjenja naklada, uz zadržavanje postojećih i s izdavačima unaprijed dogovorenih cijena, pokrivanje osnovnih proizvodnih i operativnih troškova postaje gotovo nemoguće. Posljednja faza, koja je nastupila nakon 2010-te godine i još uvijek se odvija, fokusirana je na opstanak proizvođača knjiga. Zbog manjih naklada knjigoveških proizvoda, ali i povećanja troškova pripreme proizvodnje uslijed povećanja asortimana proizvoda, ključ opstanka proizvođača temelji se na povećanju automatizacije procesa, učinkovitosti proizvodnje i kvalitete proizvoda [18].

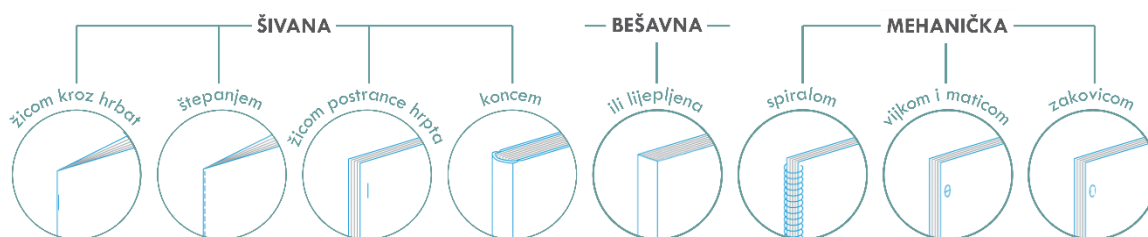


Slika 2.2. Sustav izdavanja knjiga

Ipak, najnovije Intergrafovo izvješće iz 2018. godine bilježi porast vrijednosti proizvodnje knjiga od skromnih 3,7%, ali optimizam u industriji knjiga je evidentan, kako među izdavačima, tako i među tiskarama. Zabilježeno je i smanjenje popularnosti e-knjiga [19], [20], dok je proizvodnja knjiga i usvajanje novih poslovnih modela temeljenih na malim nakladama te eliminaciji prevelikih zaliha i tisku na zahtjev, u većini europskih država, potaknuta i novim europskim legislativama [21], [22].

2.2. Forma uveza knjige

Knjiga kao grafički proizvod predstavlja skupinu otisnutih ili ne otisnutih araka papira koji doradnim grafičkim procesima poprimaju formu knjižnog bloka, a konačni izgled nakon uvezivanja u jednodijelne ili višedijelne, meke ili tvrde korice. Izgled korica definira vrstu uveza čime se sve knjige svrstavaju u dvije osnovne kategorije – meko i tvrdo uvezane. Za razliku od vrste uveza, forma uveza definirana je načinom povezivanja uveznih jedinica u knjižni blok. Iako postoji mnoštvo stilova uveza, sve forme uveza mogu se svrstati u jednu od tri osnovne kategorije – šivane, bešavne ili mehaničke (Slika 2.3.).



Slika 2.3. Različite forme uveza knjige [23]

Zasigurno najjeftinija i najprisutnija forma uveza na tržištu je šivano žicom kroz hrbat (klamano) karakteristična za izradu knjigoveških proizvoda manjeg opsega (8 – 80 stranica). Ukoliko se umjesto žice koristi konac, takva forma uveza se naziva šivano koncem kroz hrbat ili popularnije štepano. Za razliku od klamanog uveza, štepanje je karakteristično za proizvode veće cijene i još manjeg opsega (8 – 24 stranice). Štepanje se često upotrebljava za uvez vrijednosnih dokumenata, jer služi i kao svojevrsna zaštita od krivotvorenja (trganja ili umetanja stranica u knjižni blok). Šivanje žicom, osim kroz hrbat, može biti izvedeno i postrance hrpta. Za razliku od prethodne dvije forme uveza, ukoliko se radi o šivanju postrance hrpta, obavezna uvezna jedinica je list papira. Ova forma koristi se za uvez knjigoveških proizvoda manjeg i srednjeg opsega (2 – 300 stranica), a najčešće se na ovaj način uvezuje blokovska roba. Najsloženija forma uveza u skupini šivanih formi, ali i općenito, odnosi se na projektno šivanje koncem i karakteristična je za izradu tvrdo uvezanih knjiga većeg opsega (60 – 400 stranica), gdje je obavezna uvezna jedinica knjižni slog. Bešavne ili lijepljene forme uveza koriste se za uvez knjiga srednjeg opsega (50 – 250 stranica), a uvezna jedinica može biti list papira ili knjižni slog, ovisno o nakladi i dostupnoj tehnologiji. Danas postoji cijeli niz mehaničkih formi uveza, a najpoznatije su uvez plastičnom ili žičanom spiralom, vijkom i maticom ili zakovicom. List papira je karakteristična uvezna jedinica za sve mehaničke forme. Spiralni uvez koristi se za knjigoveške proizvode srednjeg opsega (2 – 275 stranica), dok se

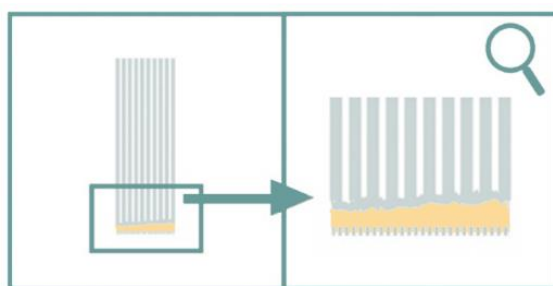
uvez vijkom i maticom ili uvez zakovicom može koristiti i za proizvode nešto većeg opsega (16 – 400 stranica). Posljednje dvije forme uveza koriste se prvenstveno za izradu kataloga uzoraka različitih materijala.

Odabir forme uveza knjige ovisi o tri ključna faktora – namjeni, opsegu i cijeni gotovog proizvoda. Izgled knjige, kao sljedeći najbitniji parametar u donošenju odluke o vrsti i formi uveza knjigoveškog proizvoda, ne ubraja se u ključne faktore, osim ako je kvaliteta prioritet i cijena koštanja gotovog proizvoda nije strogo definirana ili je sam uvez dio konceptualnog dizajna [23]. Namjena knjigoveškog proizvoda govori o njezinoj svrsi i o očekivanoj trajnosti same knjige. Četiri su kategorije namjene knjige – za jednokratnu, višekratnu ili trajnu upotrebu, te knjige s najvećim zahtjevom. Primjerice, u prvu skupinu svrstavaju se reklamni katalozi, časopisi ili novine, dok beletristika, publicistika i školski udžbenici imaju karakter višekratnih knjiga. Nadalje, znanstvena i stručna literatura, lektirni naslovi i dječje slikovnice svrstavaju se u knjige trajne namjene, dok su knjige s najvećim zahtjevom uglavnom vezane uz umjetničke knjige, monografije i enciklopedije. Uz namjenu knjigoveškog proizvoda najčešće se veže i njezin sadržaj te ciljana skupina. Također, pri projektiranju knjige odabir materijala uvjetovan je sadržajem i namjenom knjige, pa tako i vrsta materijala koji će se koristiti pri izradi može imati utjecaj na odabir forme i vrste uveza knjige. Opseg knjige govori o broju stranica te se tako na samom početku projektiranja knjige određene forme uveza mogu odmah eliminirati. Nažalost, cijena gotovog proizvoda često se pokaže kao najbitniji parametar prilikom projektiranja i dizajniranja knjigoveškog proizvoda, što u konačnici može utjecati i na izgled kompletnog tržišta knjiga te uspješnost prodaje i ostvarivanje profita. Prilikom projektiranja i dizajniranja knjigoveških proizvoda potreban je individualan pristup svakom novom knjigoveškom proizvodu, jer svaka knjiga ima različite probleme i može zahtijevati izmjene u načinima i procesima izrade.

2.3. Bešavna forma uveza

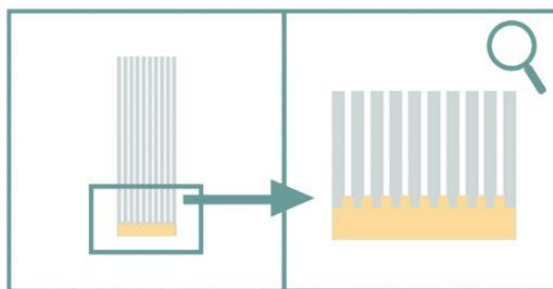
Unatoč svojoj velikoj zastupljenosti i ekonomskoj isplativosti, bešavna (lijepljena) forma uveza godinama se smatrala manje kvalitetnom i manje trajnom opcijom u odnosu na šivane forme. Uvođenje novih inovativnih materijala, napredak tehnologije lijepljenja te smanjenje vremena isporuke utjecao je na popularizaciju bešavne forme pri izradi knjiga srednjeg opsega, te mogućnost proizvodnje izdržljivih i fleksibilnih gotovih proizvoda u skladu sa suvremenim tržišnim potrebama [3], [15].

Bešavno uvezani knjigoveški proizvodi međusobno se mogu razlikovati po tehnici lijepljenja hrpta knjižnog bloka. Razlikujemo dvije tehnike lijepljenja – lijepljenje hrpta nakon mehaničke obrade hrpta i lepezasto lijepljenje. Lijepljenje hrpta nakon mehaničke obrade (*perfect binding*) karakteristično je za sve oblike proizvodnje (pojedinačnu, serijsku i masovnu), a uvezna jedinica može biti i list papira i knjižni slog. Nakon sabiranja uveznih jedinica u knjižni blok i stavljanje istih u škripac, kod pojedinačne proizvodnje i proizvodnje malih naklada, slijedi mehanička obrada hrpta urezivanjem kosih utora nožićem na hrptu (hrapavljenje) kako bi se povećala hrapavost površine lijepljenja. Ukoliko se radi o strojnoj ili masovnoj proizvodnji taj proces nazivamo piljenjem hrpta (Slika 2.4.). Nakon površinske obrade hrpta slijedi nanos adheziva na hrbat, a potom i lijepljenje knjigoveške gaze koja pridonosi čvrstoći knjižnog bloka.



Slika 2.4. Izgled hrpta knjižnog bloka korištenjem tehnike lijepljenja nakon mehaničke obrade hrpta

Lepezasto lijepljenje (*double-fan binding*) karakteristično je za pojedinačnu proizvodnju i proizvodnju malih naklada zbog nemogućnosti korištenja knjižnih slogova kao uveznih jedinica. Nakon sabiranja listova papira u knjižni blok i njegovog stavljanja u škripac slijedi savijanje knjižnog bloka na jednu, a zatim i na drugu stranu, pri čemu se svaki put hrbat knjižnog bloka premazuje slojem adheziva. Savijanje knjižnog bloka omogućava prodiranje adheziva među listove papira.

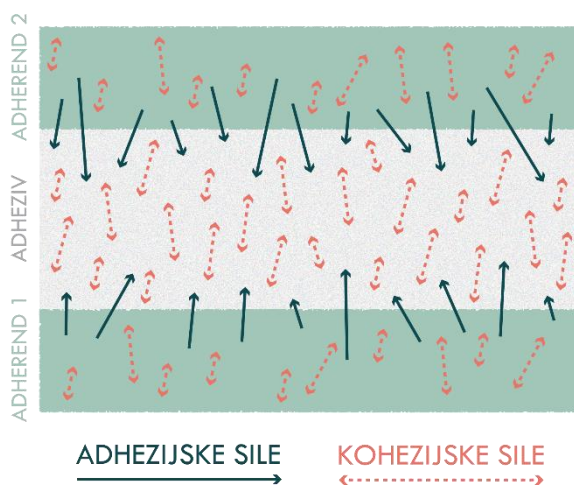


Slika 2.5. Izgled hrpta knjižnog bloka korištenjem tehnike lepezastog lijepljenja

2.4. Odabir vrste adheziva

Adhezivi su nemetalni materijali koji povezuju dvije ili više komponenti privlačnim silama (adhezije i kohezije) na temelju svog kemijskog i fizikalnog stanja u trenutku korištenja [24]. Mnoge industrije koriste adhezive za povezivanje komponenti u procesima proizvodnje, a 40% svih adheziva proizvedenih na zapadno europskom tržištu namijenjeno je papirnoj industriji [4]. Adhezivi na bazi vode ekološki su najprihvatljiviji, s najvećim tržišnim udjelom, a uglavnom se upotrebljavaju u industriji papira (47,9%) [4]. U usporedbi s ostalim načinima povezivanja materijala, povezivanje adhezivima omogućava jednoliku raspodjelu naprezanja unutar spoja, povezivanje tankih i debelih materijala bilo kojeg oblika, povezivanje istih, sličnih ili potpuno različitih materijala te izradu spojeva zadovoljavajuće čvrstoće na brži i jeftiniji način [5]. Nažalost, ne postoji univerzalni adheziv pogodan za sve aplikacije unutar odabranog grafičkog proizvodnog procesa te je najčešće potrebno ispitati sve kombinacije materijala i napraviti kompromise pri odabiru najprikladnijeg adheziva.

Procesi ostvarivanja adhezijskog spoja temelje se na kemijskim i fizikalnim djelovanjima između molekula adheziva i molekula adherenata. Mehanizam ostvarivanja adhezijskog spoja prvenstveno je ovisan o dvjema privlačnim silama koje se javljaju u adhezijskom spoju, a to su adhezijske i kohezijske privlačne sile. Privlačne sile adhezije omogućavaju povezivanju različitih materijala, dok kohezija predstavlja unutarnju čvrstoću materijala (Slika 2.6.). Ako se odabirom kompatibilnih materijala i njihovom pripremom ostvari optimalna adhezija, kohezijska čvrstoća adheziva postaje odlučujući kriterij pri ostvarivanju kvalitetnog adhezijskog spoja [5], [25], [26].



Slika 2.6. Sile kohezije i adhezije u adhezijskom spoju

Teorije adsorpcije, mehaničkog sidrenje, difuzije te kemijskog i elektrostatičkog povezivanja intenzivno su istraživane kako bi opisale mehanizam adhezije. S obzirom da ni jedna od ovih teorija ne objašnjava adheziju u potpunosti, zaključuje se da sve doprinose ostvarivanju adhezijskog spoja. Koliko će koji mehanizam biti odgovoran za stvaranje spoja najviše ovisi o svojstvima odabranog adhezijskog sustava. Unatoč tome, adsorpcija se često ističe kao najvažniji mehanizam adhezije. Prilikom adsorpcije javljaju se Van der Waalsove privlačne sile, a glavna predispozicija za postizanje učinkovite adsorpcije je dobro močenje površine adherenta adhezivom. Ukoliko adheziv dobro moči površinu te ima dovoljno nisku viskoznost, omogućeno je i mehaničko sidrenje penetracijom adheziva u pore, udubine i ostale nepravilnosti na površini adherenta. Kompatibilnost adheziva i adherenta omogućava i ostvarivanje procesa difuzije molekula adheziva u površinu adherenta gibanjem polimernih lanaca adheziva. Do kemijskog povezivanja dolazi uslijed stvaranja kemijskih veza, jačih (ionskih i kovalentnih veza) ili slabijih (ion-dipolnih, dipolnih, Londonovih disperzijskih i vodikovih veza) duž površine dodira adheziva i adherenta, dok do elektrostatičkog povezivanja dolazi zbog razlike u elektronegativnosti adheziva i adherenta, odnosno stvaranja elektrostatičkih sila [5], [25].

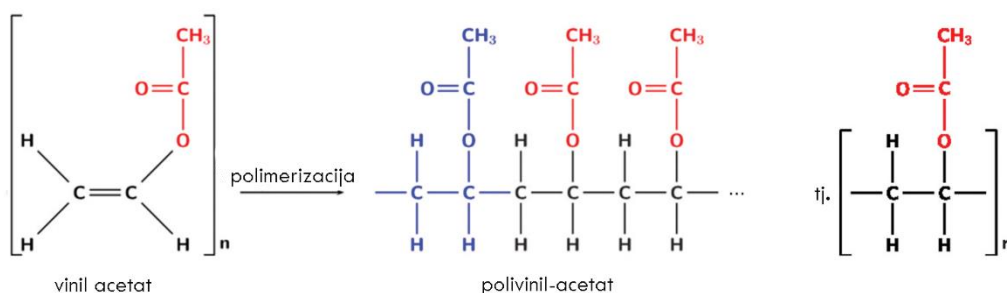
Osnovni uvjeti za ostvarivanje kvalitetnog adhezijskog spoja su [5], [27]:

- Adekvatan odabir adheziva – vrlo složen i važan proces prilikom kojeg je potrebno obratiti pozornost na cijeli niz svojstava adheziva (trajnost, udio vode, pH vrijednost, djelovanje na materijale, snagu penetracije, svojstva adheziva) te na njegovu prikladnost za upotrebu pri određenoj aplikaciji.
- Odgovarajući dizajn adhezijskog spoja – kombinirajući prednosti mehanički dobro dizajniranog spoja, s čvrstoćom adheziva, može se ostvariti znatno čvršća veza unutar adhezijskog spoja.
- Čistoća površine za lijepljenje – ukoliko površina za lijepljenje nije očišćena, primjerice od prašine, ulja ili vlage, adhezivi će se prije vezati na nečistoće, a ne na predviđenu površinu za lijepljenje.
- Dobro močenje površine – rezultira većom kontaktnom površinom između adherenata i adheziva te se time povećava površina djelovanja sila adhezije.
- Prikladan proces lijepljenja – odnosi se na samu tehniku lijepljenja, kao i na uvjete pri lijepljenju tj. prikladnu temperaturu, pritisak i vrijeme prešanja.

Adhezivi se u knjigoveštvu upotrebljavaju prvenstveno za ostvarivanje forme uveza, ali također i za izradu višedijelnih tvrdih korica te povezivanje knjižnog bloka s koricama. S obzirom na gotovo neograničen broj mogućih adherenata (uglavnom papira) i njihovih premaza, određeni asortiman knjigoveških proizvoda najčešće zahtjeva specifičnu kombinaciju čvrstoće spoja, ljepljivosti i brzine sušenja adheziva. Knjigoveški adhezivi moraju biti prilagođeni upotrebi u jeftinim i brzim doradnim procesima, ali i osigurati zadržavanje svojstava tijekom dugotrajnog skladištenja ili kontinuiranog izlaganja različitim naprezanjima [28]. U doradnoj grafičkoj proizvodnji, a osobito u knjigoveštvu, upotrebljavaju se polivinil-acetatni (PVAc) adhezivi na bazi vode, taljivi etilen vinil-acetatni (EVA) i reaktivni taljivi poliuretanski (PUR) adhezivi. Odabir vrste adheziva (ljepila) ponajviše ovisi o svojstvima adherenata, dostupnoj tehnologiji, samom procesu lijepljenja i nakladi. Polivinil-acetatni adhezivi upotrebljavaju se u pojedinačnoj proizvodnji i proizvodnji malih naklada, taljivi reaktivni poliuretanski pri nakladničkoj linijskoj proizvodnji, dok su etilen-vinil acetatni karakteristični za nakladničku serijsku proizvodnju i kompatibilni su samo s hrapavim papirima. S obzirom da je u 2010. godini udio malih naklada već bio 48%, popularnost PVAc adheziva je sve veća. U prilog tome ide i činjenica da su adhezivi na bazi vode ekološki znatno prihvatljiviji te da se današnje smjernice za razvoj tehnologije adheziva fokusiraju na zamjenu adheziva na bazi otapala s adhezivima na bazi vode, uz postizanje jednake ili bolje kvalitete adhezijskog spoja [4], [16].

2.5. Polivinil-acetatni (PVAc) adhezivi

Polivinil-acetatni adhezivi su transparentne termoplastične sintetičke smole dobivene emulzijskom polimerizacijom njegovih monomera (Slika 2.7.). Poznatiji su pod nazivom hladni ili bijeli adhezivi. S obzirom da se proizvode u obliku emulzije koja se po potrebi jednostavno razrjeđuje vodom, lako se nanose i sigurni su za upotrebu jer ne sadrže zapaljiva otapala.



Slika 2.7. Polimerizacija vinil-acetata

PVAc adhezivi pogodni su za sljepljivanje papira, plastike, metalnih folija, koža, tkanina i drva. U odnosu na ostale smole u obliku vodene disperzije PVAc se najčešće koristi, a može se naći u homopolimernom ili kopolimernom obliku [5], [6], [29]. S obzirom na njihovu široku primjenu i dostupnost, pri prodaji PVAc adheziva, najčešće se specificira samo sadržaj suhe tvari, viskoznost i pH vrijednost, uz kratke preporuke o skladištenju i primjeni kupljenog adheziva [29], [30]. U Tablici 2.1. prikazane su opće informacije i svojstva PVAc adheziva.

Tablica 2.1. Opće informacije i svojstva PVAc adheziva [5], [29], [31]

OPĆE INFORMACIJE	Naziv:	polivinil-acetat
	Akronim:	PVAc
	Komercijalni naziv:	hladno ljepilo, bijelo ljepilo
	Registrirani CAS broj:	9003-20-7
	Opis:	alifatski sintetički elastomer
	Kemijska formula:	$(C_4H_6O_2)_n$
	Agregatno stanje:	tekućina
	Polimerna skupina:	termoplastični polimer
	Osnovna namjena:	papirna i drvna industrija
	Boja:	bijela (od transparentne do žute)
	Vrsta polimerizacije:	rast lanca
	Stupanj polimerizacije:	100 – 5000
	Poznatiji proizvođači:	Elmer's products, Celanese, DOW, DuPont, Henkel, Wacker, Signoplast
SVOJSTVA	Gustoća:	~ 1,1 g/cm ³ (25 °C)
	Viskoznost:	0,05 Pa·s - 50 Pa·s
	Molarna masa:	86,09 g/mol
	Točka vrenja:	~ 100 °C
	pH vrijednost:	~ 6 ± 0,5
	Veličina čestica:	3 - 10 x 10 ⁻⁶
	Sadržaj suhe tvari:	40% – 70%
	Temperatura pri aplikaciji:	18 °C – 20 °C
	Relativna vlažnost pri aplikaciji:	60% – 70%
	Metoda aplikacije:	ručno ili strojno
PRIMJENA I ČUVANJE	Temperatura skladištenja:	5 °C – 35 °C
	Vrijeme skladištenja:	6 – 24 mjeseca
	Točka omekšanja:	> 60 °C
	Temperatura stvrdnjivanja polimernih čestica:	< 5 °C
	Otpornost na vodu:	slaba
	Otpornost na promjenu temperature i vlage:	slaba
	Otpornost na otapala:	slaba
OTPORNOŠT	Otpornost na masti, ulja i naftu:	dobra
	Otpornost na bakterije i fungicide:	dobra
SIGURNOST	Toksičnost:	ne
	Zapaljivost:	ne
	Utjecaj na okoliš:	ne
	Utjecaj na ljudsko zdravlje:	ne
	Posebne opasnosti:	ne

Povezivanje adherenata PVAc adhezivima odvija se uslijed isparavanja i difuzije vode iz adheziva u adherent, uz istovremenu koalescenciju polimernih monomera. Osnovni preduvjet za ostvarivanje slijepljenih spojeva, kod svih polimernih adheziva, je zadovoljavajuća kohezijska čvrstoća samog adheziva te prijanjanje adheziva na adherente koji se lijepe. Na kohezijsku čvrstoću PVAc-a uvelike utječe i temperatura pri aplikaciji. Optimalni rezultati ostvaruju se na sobnoj temperaturi uz dobru cirkulaciju zraka, dok na temperaturama nižim od 5 °C dolazi do stvrdnjivanja polimernih lanaca [29], [32]–[34]. Također, viskoznost PVAc-a mora omogućiti ostvarivanje bliskog kontakta adheziva s površinama adherenata, bez destabilizacije njihove površine. Na viskoznost se najlakše utječe smanjenjem ili povećanjem udjela vode [35]. Viskoznost PVAc adheziva svakako treba biti prilagođena i metodi aplikacije, a moguće ga je aplicirati ručno ili strojno, i to kistom, prskanjem, valjcima, prevlačenjem nožem ili tehnikom sitotiska [5], [36].

Tablica 2.2. Prednosti i nedostaci PVAc adheziva

	ZNAČAJKA	LITERATURA
PREDNOSTI	jednostavna proizvodnja i aplikacija	[34], [35], [37]
	mala cijena i dostupnost	[5], [33], [35]
	široka primjena (papir, plastika, metalne folije, koža, tkanina, drvo, itd.)	[38]
	zadovoljavajuća otpornost na starenje, bakterije, fungicide, masti, ulja i naftu	[5], [30], [34]
	ne oštećuje opremu i lako se čisti vodom, sapunom ili organskim otapalima	[33], [34], [38]
	ne toksičnost, ne zapaljivost i sigurnost za okoliš	[33], [35], [36], [38]
	moгуćnost korištenja adheziva pri hladnim, toplim ili vrućim postupcima slijepljivanja	[34]
	moгуćnost reverzibilnosti u određenom temperaturnom rasponu	[37]
	moгуćnost izrade spojeva zadovoljavajuće čvrstoće s nevidljivom linijom lijepljenja	[5], [32]–[34], [37], [38]
	fleksibilnost osušenog adhezijskog spoja	[33], [34], [38]
NEDOSTACI	visoko početno svojstvo prijanjanja uz zadovoljavajuće popunjavanje pora	[5]
	niska otpornost na promjene temperature i vlage	[5], [32], [38]
	slaba otpornost na većinu otapala	[5], [32]
	dugo vrijeme otvrdnjavanja i sušenja	[5], [36]
	potreban pritisak za ostvarivanje spoja i poroznost barem jednog adherenta	[33], [36], [38]
	sklonost puzanju pri značajnim statičkim opterećenjima	[5], [32]
	ograničen rok trajanja (6-24 mjeseca)	[6]
	smanjenje kohezivne čvrstoće pri temperaturama višim od 60 °C i ispod 5 °C	[32], [34], [37], [39]

PVAc adhezivi karakteriziraju se kao elastični, ali čiste PVAc emulzije bez dodatka plastifikatora starenjem postanu krute i krhke. Kao plastifikatori najčešće se koriste dibutil-ftalati (DBP) koji smanjuju međumolekulske veze i povećavaju gibljivost makromolekula. PVAc disperzije potrebno je i stabilizirati dodatkom zaštitnih koloida kako bi se spriječilo njihovo odvajanje. Osim plastifikatora i zaštitnih koloida, ovisno o specifičnosti

namjene, dodaju se i različite vrste punila i dodataka. Na taj način može se povećati pokritnost adheziva, produljiti vrijeme sušenja, povećati udio suhe tvari, regulirati viskozitet, smanjiti penetracija, povećati elastičnosti, smanjiti cijena ili se jednostavno može utjecati na njegova estetska svojstva – primjerice boju [29], [34], [35], [40]. Glavne prednosti PVAc-a vezane su za njihovu jednostavnu upotrebu, široku primjenu i dostupnost, malu cijenu, elastičnost osušenog adhezijskog spoja te ekološku i zdravstvenu ispravnost. Prednosti, ali i neki limitirajući nedostaci PVAc-a navedeni su u Tablici 2.2.

2.6. Pregled dosadašnjih istraživanja

Kako bi se prevladali glavni nedostaci PVAc-a, kao što su niska otpornost na vremenske uvjete i vlagu te sporo sušenje, i kako bi se povećala čvrstoća adhezijskih spojeva [5], [32], [35], [37], u posljednjih nekoliko godina sve više istraživanja bave se modifikacijom PVAc-a nanočesticama. Većina dosadašnjih istraživanja zasnovana je na dodavanju nanogline (CN), celuloznih nanofibrila (CNF), te nanočestica silike (SiO_2) i titan-dioksida (TiO_2) [7]–[12], [41]–[44]. Nanoskala pokriva raspon od jednog do sto nanometara, a fizikalne, kemijske i biološke značajke materijala ponašaju se u suprotnosti s fundamentalnim zakonima u odnosu na značajke individualnih atoma i molekula ili materije cjelokupne mase [45]. S obzirom na poželjna svojstva nanočestica, kao što su mehanička i termička stabilnost, otpornost na vodu i dugotrajnost, polimerni nanokompoziti pronalaze svoju primjenu i dobivaju na značaju u različitim industrijama kombinirajući pozitivne karakteristike anorganskih nanočestica s prednostima odabranih polimernih materijala [12], [46].

Razvoj nanotehnologija u posljednjem desetljeću otvorio je brojne mogućnosti na različitim znanstvenim poljima (kemije, medicine, biologije, inženjeringa, komunikacijskih i informacijskih znanosti, itd.), što je rezultiralo razvojem novih materijala i načina njihove primjene. Nanomodifikacije materijala omogućavaju nastajanje materijala potpuno drugačijih svojstava i performansi. S obzirom na brojne istraživačke uspjehe i sve veću upotrebu nanokompozita u različitim industrijama, smatra se da će se razvoj nanotehnologije i primjene nanomaterijala i dalje ubrzano razvijati. Nanokompoziti se mogu definirati kao višefazni heterogeni materijali čija je matrica poboljšana dodatkom nanočestica. Klasifikacija nanokompozitnih materijala vrši se na temelju vrste matrice materijala koji se modificira te se najčešće dijele na tri kategorije: nanokompozite keramičkih matrica (CMC), nanokompozite metalnih matrica (MMC) i nanokompozite polimernih matrica (PMC). Iako se i dalje

nanomodifikacije primarno vežu uz poboljšanje mehaničkih svojstava novonastalih materijala, u novijim istraživanjima sve više pozornosti se pridaje i poboljšanju barijernih svojstava, svojstava zapaljivosti ili primjerice električnih svojstava [12], [47], [48].

Postizanje značajnih promjena i poboljšanje učinkovitosti PVAc-a moguće je uz veoma malen udio nanočestica. Kako bi se ostvario puni potencijal nanokompozita polimerne matrice, osim optimalnog udjela nanočestica, specifičnog za svaki adhezijski sustav, treba osigurati i njihovu učinkovitu disperziju [8], [47], [48]. S obzirom na male dimenzije i njihovu veliku specifičnu površinu, nanočestice imaju tendenciju da se uslijed velikih međumolekulskih sila povezuju i time dolazi do stvaranja nakupina, odnosno pojave aglomeriranja nanočestica. Zbog toga je adekvatna disperzija nanočestica i dalje jedno od glavnih istraživačkih pitanja te direktno utječe na kvalitetu nanokompozita i time postaje ograničavajući čimbenik za ekspanziju njihove primjene. Povećanje udjela nanočestica u polimerima, osim pojavom aglomeriranja, najčešće rezultira i povećanjem viskoznosti, a time je još teže ostvariti učinkovitu disperziju i osigurati primjenu novonastalih nanokompozitnih materijala u industrijama [48]. Isplativa i učinkovita disperzijska tehnika treba osigurati dosljednost rezultata i biti prikladna za masovnu proizvodnju nanokompozita.

Postizanje boljih adhezijskih svojstava PVAc-a i povećanje njegove otpornosti na temperaturne promjene moguće je ostvariti dodatkom nanočestica SiO_2 i TiO_2 [8], [10], [42], ali i već spomenutih NC i CNF [7], [11], [43]. Upotrebom nanočestica kao stabilizatora, moguće je povećanje otpornosti PVAc-a na vodu te postizanje boljih mehaničkih i adhezijskih svojstava u uvjetima povišene vlažnosti i temperature [9], [44]. Zbog svojih izvanrednih svojstava i pristupačne cijene, pri modifikaciji nanokompozita polimernih matrica (PMC), primjerice adheziva, polimernih filmova i premaza, najčešće se koriste SiO_2 nanočestice. Općenitije, SiO_2 nanočestice koriste se kao sredstva za modificiranje i poboljšanje reoloških svojstava tekućina, adheziva i elastomera. U dosadašnjim istraživanjima, osim poboljšanja mehaničke čvrstoće, uglavnom su se ispitivala svojstva poboljšanja otpornosti materijala na abraziju, toplinskih i izolacijskih svojstava, ali i povećanje otpornosti na UV zračenja. TiO_2 nanočestice rjeđe su korištene u istraživanjima pri modifikaciji PMC-a te su rezultati mehaničke čvrstoće takvih materijala najčešće lošiji u odnosu na nanokompozite sa SiO_2 nanočesticama. Međutim, dodatak TiO_2 nanočestica može smanjiti degradaciju materijala pod utjecajem UV zračenja, osigurati postojanost boje i općenito produljiti vijek trajanja proizvoda. Najznačajnije svojstvo

TiO₂ nanočestica i dalje se veže uz njegovo dobro poznato pigmentno svojstvo korišteno u brojnim polimernim industrijama u svrhu povećanja bjeline, svjetline i smanjenja prozirnosti materijala [12].

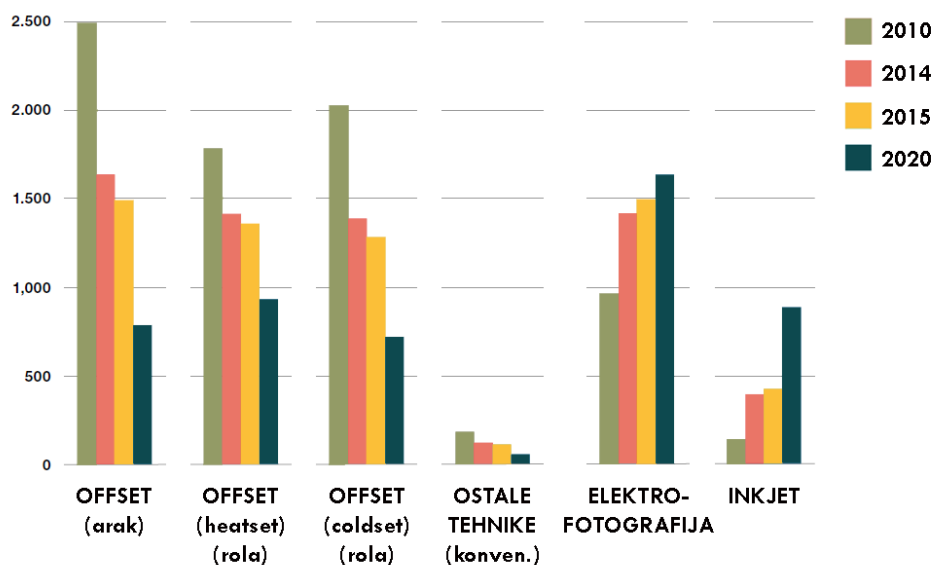
Na temelju pregleda postojećih istraživanja modifikacije PVAc adheziva nanočesticama zaključuje se kako je spomenuta tematika općenito, pa tako i za potrebe doradne grafičke proizvodnje, premalo istražena. Značajnije promjene i poboljšanja svojstava PVAc-a najviše se vežu za nanočestice SiO₂ i TiO₂. Dosadašnja istraživanja i svojstva dobivenih nanokompozita iz spomenutih istraživanja nije moguće povezati s adhezijskim sustavima unutar doradne grafičke proizvodnje. Zbog nedostatka sustavnog istraživanja i nedorečenosti postojećih rezultata, onemogućena je primjena predloženih inovacija u svrhu proizvodnje gotovih grafičkih proizvoda visoke kvalitete. Kako bi se donijeli zaključci o uspješnosti modifikacije PVAc-a nanočesticama treba provesti i odabrane testove čvrstoće u uvjetima povećanja, odnosno smanjenja temperature i vlage te zabilježiti promjene uslijed provedbe standardiziranih metoda ubrzanog starenja. Dodatkom nanočestica u PVAc adhezive nije moguće utjecati na samo jedno svojstvo novonastalih adhezijskih spojeva. Stoga treba ispitati i zabilježiti sve promjene ključnih svojstava, prednosti i nedostataka ispitivanog adheziva (vrijeme sušenja, promjenu boje, promjene pri nanošenju ili čišćenju opreme i sl.) nakon modifikacije nanočesticama. Uspješnost modifikacije direktno se očituje u kvaliteti gotovih proizvoda, koja je uvjetovana zadržavanjem već postojećih pozitivnih svojstava adheziva i pozitivnim djelovanjem nanočestica na njegove nedostatke.

2.7. Kvaliteta gotovih proizvoda

Uspješnost utjecaja modifikacije PVAc-a nanočesticama na kvalitetu gotovog proizvoda moguće je evaluirati kroz cijeli niz mjernih, ali i vizualnih analiza, kako gotovih proizvoda, tako i svih materijala unutar ispitivanog adhezijskog sustava pojedinačno.

Bešavna forma uveza danas je dominirajući postupak pri nakladničkoj izradi knjiga i brošura. Napretkom tehnologije lijepljenja smanjilo se vrijeme isporuke i jedinična cijena proizvoda, a time je i proces bešavnog uveza postao najefikasniji proces za uvez knjiga općenito. Adekvatnim odabirom materijala popularnost bešavne forme uveza postaje sve veća i pri pojedinačnoj proizvodnji, odnosno proizvodnji manjih naklada. Kvalitetna bešavno uvezana knjiga mora biti pažljivo projektirana, uz odgovarajući izbor papira, adheziva, načina

uveza, ali i tehnike tiska ukoliko otisnute površine ulaze u hrbat knjige (tisak u margo). Tehnika tiska i način uveza često su uvjetovani veličinom naklade i dostupnom tehnologijom, dok se pri projektiranju proizvoda nešto više može utjecati na odabir vrste papira i adheziva. Ofsetna tehnika tiska i dalje dominira na tržištu knjiga, dok su digitalne tehnike tiska za sada namijenjene manjim nakladama i pojedinačnoj ili personaliziranoj proizvodnji (najčešće za tisak korica) [49]. Zastupljenost različitih tehnika tiska za tisak knjiga prikazana je na Slici 2.8.



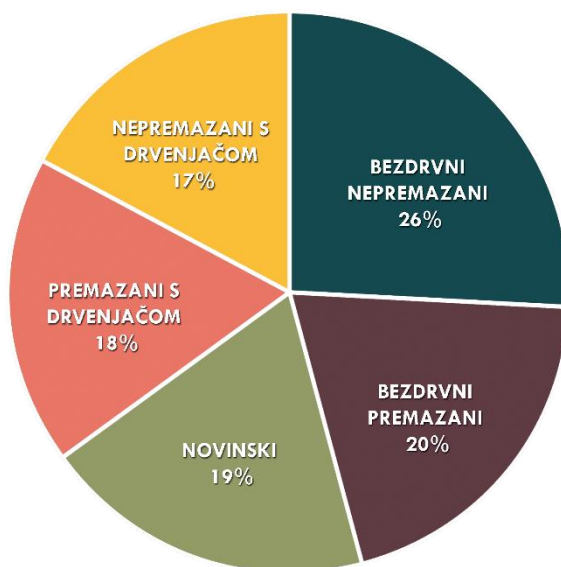
Slika 2.8. Vrijednost europskog tržišta knjiga s obzirom na tehniku tiska (€), 2010 – 2020 [49]

2.7.1. Papiri u knjigoveštvu

Danas na tržištu postoji preko 3000 različitih vrsta papira podijeljenih u četiri osnovne grupe, a to su: grafički papiri, ambalažni papiri i kartoni, higijenski papiri te specijalni papiri i kartoni. U grupu grafičkih papira, koji se koriste u knjigoveštvu, ubrajaju se svi papiri korišteni za tisak ili pisanje, izrađeni od primarnih, recikliranih ili kombinacije primarnih i recikliranih vlakana [3], [50]. Na Slici 2.9. prikazana je zastupljenost pojedinih vrsta papira za tisak na europskom tržištu.

Među grafičkim papirima korištenim u knjigoveštvu razlikuju se papiri za tisak i uredski papiri. Papiri za tisak korišteni u knjigoveštvu mogu biti bezdrvni (nepremazani, satinirani i premazani), voluminozni ili reciklirani, dok se uredski papiri uglavnom klasificiraju s obzirom na udio primarnih, odnosno recikliranih vlakana (npr. 100% primarna vlakna, 30% reciklirana vlakna, 100% reciklirana vlakna i sl.). Iako se prilikom proizvodnje papira ne poklanja dovoljno

pažnje svojstvima papira koja su bitna za kvalitetan uvez knjige, na izbor papira za uvez utječu kvaliteta i vrsta vlakana, sadržaj punila, gramatura, mehanička svojstva, udio keljiva u papiru, smjer toka vlakancima te hrapavost, odnosno glatkoća papira. Ukoliko se radi o bešavnoj formi uveza, najviše pozornosti pridaje se svojstvima i izgledu same površine papira, nakon čega se pristupa odabiru adheziva kompatibilnog s opisanom površinom papira.



Slika 2.9. Europsko tržište proizvodnje papira za tisak s obzirom na vrstu papira u 2016. godini [22]

Zbog dobrih mehaničkih svojstava i sposobnosti penetracije, hrapavi papiri najpogodniji su za bešavnu formu uveza (bezdrvni nepremazani, voluminozni, reciklirani), dok je za glatke papire (bezdrvni satinirani, bezdrvni premazani) neophodno testiranje kompatibilnosti s odabranim adhezivom i samim procesom lijepljenja. Glatkoća papira povećava se satiniranjem, ali također i dodatkom određene količine keljiva, uslijed čega dolazi do popunjavanja šupljina među vlakancima u papiru. S obzirom da dodatak keljiva mijenja površinska svojstva papira, preveliki udio keljiva uzrokuje smanjenje mehaničke čvrstoće papira. Ukoliko se radi o premazanim papirima, ovisno o količini i vrsti premaza, uz optimalnu mehaničku obradu hrpta i upotrebu odgovarajućeg adheziva, moguće je proizvesti kvalitetnu bešavno uvezanu knjigu. Veća količina premaza i premazi na hidrofobnoj osnovi smanjuju sposobnost interakcije adheziva i papira, čime se direktno utječe na kvalitetu uveza, odnosno nemogućnost korištenja takvih papira pri bešavnoj formi uveza knjige. Testiranje kompatibilnosti trebalo bi se obavezno provoditi i za papire s visokim udjelom recikliranih vlakana zbog nemogućnosti otklanjanja svih nečistoća (adheziva, premaza, boje, itd.) u procesu recikliranja [51]–[53].

Odabir vrste papira često je ključan faktor pri evaluaciji kvalitete bešavno uvezane knjige. Današnji papiri sadrže puno više punila, a vlakanca su znatno kraća i njihov udio je manji. Celulozna vlakna predstavljaju glavnu strukturnu komponentu papira te njihov udio i duljina vlakanaca uvelike utječu na mehaničku čvrstoću papira, a time i na čvrstoću gotovog proizvoda. Duža vlakanca povećavaju hrapavost površine papira i njegovu mehaničku čvrstoću. Veći udio celuloznih vlakana, osim što utječe na povećanje čvrstoće, najčešće uzrokuje i povećanje hidrofilnosti papira zbog većeg broja mogućih polarnih interakcija između vode i celuloze, tj. formiranja jakih vodikovih veza između vode i celuloznih OH skupina [50], [53]–[57]. Veće koncentracije punila, kao i njihova morfologija, poroznost i površina čestica, utječu na povećanje glatкости, smanjenje krtosti te smanjenje ili povećanje mehaničku otpornost papira. Porozne čestice punila male površine najčešće povećavaju mehaničku čvrstoću papira. Zbog velikog udjela punila, potrebno je iznimno hrapavljenje hrpta prije ostvarivanje bešavne forme uveza, koje dovodi do pojave prašenja papira i nakupljanja čestica prašine na rubovima listova. Ova pojava može negativno utjecati na kvalitetu slijepljenog spoja ukoliko prije ostvarivanje forme uveza sva prašina ne bude uklonjena [53], [54], [58]. U proizvodnji papira danas se najviše koristi kalcijev karbonat (CaCO_3) kao punilo. CaCO_3 može utjecati na povećanje čvrstoće PVAc adhezijskih spojeva uslijed uspostavljanja koordinatnih veza između acetatnih skupina i Ca^{2+} iona uz smanjenje međupovršinske energije između papira i PVAc adheziva [50], [55], [59], ali isto tako i na smanjenje hidrofilnosti papira [50], [60], [61].

Svi strojno izrađeni papiri imaju uzdužni i poprečni smjer toka vlakanaca. Uzdužni smjer toka vlakanaca (*machine direction* – MD) označava smjer u kojemu papir prolazi kroz papirni stroj, a karakterizira ga veća mehanička čvrstoća u odnosu na poprečni smjer toka vlakanaca (*cross direction* – CD). Hrbat knjige bi trebao biti bez iznimke paralelan s uzdužnim smjerom toka vlakanaca. Ukoliko je hrbat paralelan s tokom vlakanaca, knjiga se lako otvara, listovi su lagano izbočeni, glatki i podatni te se knjiga nakon zatvaranja vraća u svoj prvobitan oblik. Ukoliko imamo knjigu gdje je hrbat okomit na smjer toka vlakanaca s vremenom će knjiga izgubiti svoj početni oblik, listovi knjige će postati valoviti i knjiga će se kruto otvarati [62].

Na kvalitetu knjige i njenu funkcionalnost uvelike utječe i krutost papira. Pojam krutosti odnosi se na sposobnost papira da slobodno pada na otvorene stranice knjige. Papiri veće krutosti nisu skloni slobodno padati te zahtijevaju primjenu sile od strane čitatelja, kako bi se knjiga u potpunosti otvorila i mogla čitati. Krutost papira može se definirati faktorom krutosti,

na jednom izdvojenom listu papira, kao potrebna duljina slobodnog dijela papira nakon koje će on pasti 2,5 cm ispod nultog nivoa. Povećanjem krutosti papira povećava se i faktor krutosti. Uslijed većeg faktora krutosti dolazi do povećanja naprezanja u adhezivu, a time i do deformacije hrpta knjige zbog nemogućnosti adheziva da neutralizira i kompenzira spomenuta naprezanja [63].

2.7.2. Adhezivi u knjigoveštvu

Različite forme uveza zahtijevaju i korištenje različitih materijala, ali ono što je zajedničko gotovo svim formama uveza je odabir adekvatnog adheziva potrebnog pri izradi knjigoveškog proizvoda. Osim što je često osnovni materijal za ostvarivanje forme uveza, adheziv je i pomoćni materijal pri povećanju izdržljivosti odabrane forme uveza, izradi višedijelnih korica ili sljepljivanju dodatnih dizajnerskih elemenata knjigoveških proizvoda. S obzirom da postupak uvezivanja knjige lijepljenjem traje svega nekoliko minuta unutar neautomatizirane knjigoveške proizvodnje, te da je prikladan za uvez knjiga srednjeg opsega (50 - 250 stranica), bešavna forma može se okarakterizirati kao najefikasnija forma uveza knjige. Međutim, to ne znači da sve knjige srednjeg opsega treba lijepiti. Kao i kod šivanih formi uveza, i kod bešavnih formi uveza postoje određena pravila i ograničenja. Knjižne blokove načinjene od papira malih gramatura, primjerice tiskovnog biblijskog papira (cca 50 g/m²), svakako će biti nužno povezati adhezivom i time omogućiti povezivanje svih stranica duž cijele linije veza (hrpta). Za razliku od tankih papira, papiri veće gramature i premazani papiri, trebali bi se uvijek šivati i dodatno ojačati nanosom adekvatnog adheziva na hrbat knjižnog bloka. Stoga, i kvaliteta šivanih formi uveza uvjetovana je odabirom adheziva, odnosno uspješnosti penetracije adheziva u rupice namijenjene prolazu knjigoveškog konca. Ukoliko penetracija nije dovoljna ili adheziv iz nekog drugog razloga počne popuštati, daljnjim korištenjem knjige, uslijed pomicanja knjižnih slogova, doći će i do trganja papira koncem, a tako i popuštanja same forme uveza knjige [58].

U knjigoveškoj nakladničkoj proizvodnji najčešće se upotrebljavaju taljivi etilen vinil-acetatni (EVA) adhezivi. Oni su pogodni samo za uvez hrapavih papira zbog nemogućnosti penetracije adheziva u papir. Unatoč nekoliko ključnih nedostataka, kao što je loša otpornost na visoke i niske temperature ili ograničena elastičnost filma adheziva koja otežava otvaranje knjige, zbog svoje cijene i brzine sušenja, odnosno efikasnosti, i dalje se najčešće upotrebljavaju. Reaktivni taljivi poliuretanski (PUR) adhezivi imaju najveću cijenu, ali i sposobnost povezivanja svih vrsta papira, bez iznimke, s ili bez tiska u predjelu hrpta

knjižnog bloka. Čvrstoća uveza takvog knjižnog bloka znatno je veća u odnosu na uveze EVA i PVAc adhezivima, kao i otpornost na različite vremenske uvjete. Elastičnost PUR adheziva omogućava potpuno otvaranje knjige bez dodatnih napora te sljepljivanje knjižnih blokova većih gramatura. Ipak, zbog veće cijene tehničko-tehnološkog procesa, PUR adhezivi karakteristični su samo za nakladničku linijsku proizvodnju. Polivinil-acetatni (PVAc) hladni adhezivi upotrebljavaju se u pojedinačnoj proizvodnji i proizvodnji manjih naklada. PVAc adhezivi ostvaruju spojeve zadovoljavajuće čvrstoće i iznimne elastičnosti. Uslijed povezivanja dva materijala PVAc adhezivom među njima se stvara film adheziva čija unutarnja (kohezivna) čvrstoća utječe na ukupnu čvrstoću spoja. Uz adekvatnu adheziju među materijalima i veliku kohezijsku čvrstoću, i čvrstoća spoja gotovog proizvoda biti će iznimna. Međutim, povećanje elastičnosti PVAc adheziva najčešće je povezano sa smanjenjem kohezivne čvrstoće, a time i ukupne čvrstoće gotovog proizvoda. Time optimalna čvrstoća i zadovoljavajuća elastičnost knjižnog bloka postaju glavni uvjeti pri ostvarivanju kvalitetne besavno uvezane knjige.

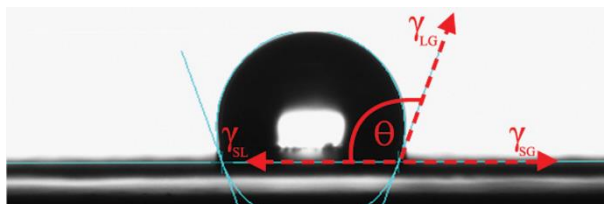
2.7.3. Karakterizacija površine materijala adhezijskog spoja

Kompatibilnost adherenata, odnosno papira i adheziva za ostvarivanja kvalitetnih slijepljenih spojeva besavno uvezanih knjiga, moguće je ispitati, usporediti i predvidjeti različitim metodama karakterizacije površine materijala. Karakterizacija površine može se izvršiti na temelju određivanja slobodne površinske energije adherenata (mjerenje kontaktnog kuta), pretražne elektronske mikroskopije i infracrvene spektroskopije ispitivanih spojeva.

2.7.3.1. Slobodna površinska energija (SFE)

Metoda mjerenja kontaktnog kuta (*Contact angle* - CA) upotrebljava se pri predviđanju i kontroli kvalitete različitih proizvoda na bazi celuloze, pa tako i papira, određivanjem slobodne površinske energije ispitivanog uzorka. Mjerenjem kontaktnih kutova ispitivanih testnih tekućina na površini papira određuje se koeficijent njegovog močenja, a time se neizravno može opisati i predvidjeti mogućnost prihvatanja boje, premaza ili adheziva na papir, mogućnost njegove apsorpcije te kvaliteta adhezije unutar ispitivanog adhezijskog sustava [64], [65]. Poroznost i vlaknasta struktura površine papira može biti uzrok nepreciznog definiranja kontaktnih kutova na površini ispitivanog papira uslijed prevelike hrapavosti i/ili brze penetracije testnih tekućina. Iako zbog topografske i kemijske ne homogenosti papir nije idealan materijal za određivanje kontaktnih kutova metodom viseće kapi na goniometru, ova

metoda je i dalje najprikladnija i najkorištenija metoda za određivanje koeficijenta močenja i izračun slobodne površinske energije papira [65], [66]. Kontaktni kutovi snimaju se CCD kamerom na goniometru (Slika 2.10.), a slobodna površinska energija analiziranih uzoraka izračunava se pomoću integriranog kompjutorskog softvera.



Slika 2.10. Kontaktni kut vode na papiru WF_{office}¹ snimljen CCD kamerom

Prema Youngovoj jednadžbi (Jednadžba 1), kontaktni kut kapljice testne tekućine na idealnoj čvrstoj površini definiran je termodinamičkom ravnotežom triju faza – krutine, tekućine i plina (zraka):

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

pri čemu je γ_{sg} međupovršinska energija između krutine i zraka, γ_{sl} između krutine i tekućine, γ_{lg} tekućine i zraka, a θ kontaktni kut između tekućine i krutine (Slika 2.10.). Softver omogućava izračun slobodne površinske energije ispitivanih uzoraka na temelju tri različite metode kalkulacije – Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK), Wu's Harmonic Mean (WHAR) i Acid-Based Theory (AB), a prilikom izračuna slobodne površinske energije polimera najčešće se koristi OWRK metoda koja uključuje i definiranje udjela polarne (γ^p), odnosno disperzijske (γ^d) komponente slobodne površinske energije [67].

Međupovršina je ključno mjesto u polimernom kompozitu u kojemu se uspostavljaju disperzne i polarne interakcije među fazama, odnosno odvija adhezija. Karakteristike međupovršine utječu na morfologiju kompozitnog sustava, mehanizme popuštanja, a time i na mehanička svojstva gotovih proizvoda. Kako bi se osigurala optimalna adhezija kompozitnih sustava, važno je da je adhezija na međupovršini optimalna. Uspješnost adhezije na međupovršini opisuje se osnovnim parametrima adhezije – međupovršinskom energijom, radom adhezije i koeficijentom močenja. Prema OWRK metodi moguće je izračunati međupovršinsku energiju na temelju slobodnih površinskih energija dvaju ispitivanih faza (γ_1, γ_2) te mogućih sličnih interakcija među fazama, odnosno na temelju geometrijske sredine

disperznih (γ_1^d, γ_2^d) i polarnih (γ_1^p, γ_2^p) komponenti slobodnih površinskih energija faza (Jednadžba 2) [36], [68].

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \times \gamma_2^p} \right) \quad (2)$$

Rad adhezije (W_{12}) opisuje rad potreban za odvajanje dvaju faza u kontaktu, a izračunava se na temelju Jednadžbe 3 [69].

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3)$$

Koeficijent močenja (S_{12}) izračunava se na temelju Jednadžbe 4, a govori o tendenciji razlijevanja tekuće faze na ispitivanoj krutoj fazi [36].

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (4)$$

Optimalnu adheziju moguće je ostvariti uz minimalnu međupovršinsku energiju (koja teži nuli), maksimalni rad adhezije te pozitivan koeficijent močenja [7], [36], [47], [65], [70], [71].

2.7.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Karakterizacija površine pretražnom elektronskom mikroskopijom (*Scanning electron microscopy* - SEM) daje uvid u morfološku sliku površine ispitivanog uzorka u znatno većem povećanju od optičkog mikroskopa. SEM slika nastaje identifikacijom sekundarnih elektrona koji se oslobađaju od površine kod prijelaza elektronske zrake po točkama površine vidljivog uzorka smještenog u koloni pod vakuumom. Analizirani uzorci moraju biti vodljivi, a ukoliko se radi o organskim uzorcima prethodno ih je potrebno tretirati zlatom, paladijem ili platinom. Karakterizacija površine SEM-om povećava razumijevanje interakcije među adherentima u adhezijskom spoju, odnosno nadopunjuje istraživanja o površinama koje se sljepljuju i primjeni nanokompozitnih materijala u adhezijskih spojevima. SEM mikroskopijom moguće je analizirati veličine i raspored čestica, onečišćenje materijala, prodiranje zraka u adheziv, homogenost materijala, pojavu aglomeracije nanočestica, ali i analizirati mehanička oštećenja prilikom upotrebe i provedbe različitih testova, krhkost adheziva, te mjesto, način i uzrok popuštanja adhezijskih spojeva [64], [72]–[74].

2.7.3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

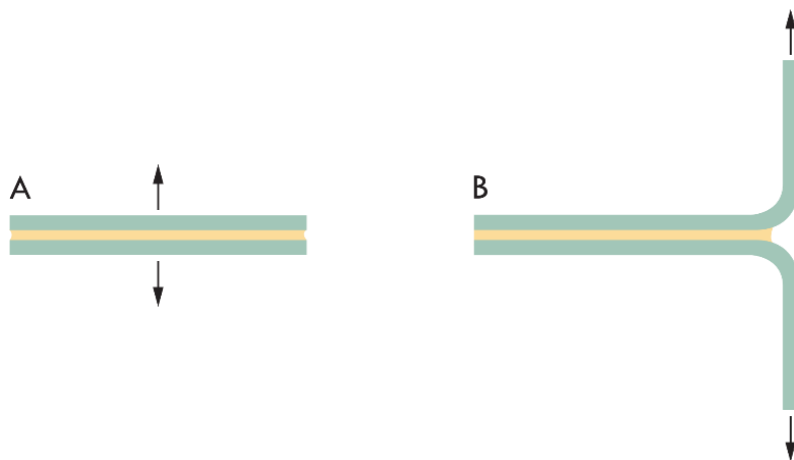
Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (*Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR) upotrebljava se pri određivanju kemijskih veza i funkcionalnih skupina u formulaciji adheziva, praćenju reakcija polimerizacije i reakcija degradacije ispitivanih uzoraka. Također omogućava provjeru kvalitete ulaznih i izlaznih materijala, karakterizaciju uzroka popuštanja ispitivanih adhezijskih spojeva, provjeru kvalitete disperzije nanočestica u adhezivu te otpornosti ispitivanih adhezijskih spojeva na starenje. Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje u rasponu od $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ koje se emitira FTIR spektrofotometrom, a prilikom prolaska zraka kroz uzorak, ovisno o adsorpciji određenih frekvencija, dobivaju se interferogrami. Nakon obrade interferograma algoritmom Furierove transformacije dobivaju se karakteristični FTIR spektri na kojima su vidljive karakteristične vrpce funkcionalnih skupina (primjerice C=O, C-H ili C-C(=O)-O) koje se obično apsorbiraju na otprilike istoj frekvenciji, neovisno o molekulama u kojima se nalaze. Prigušena totalna refleksijska infracrvena spektroskopija (*Attenuated total reflection* – ATR) omogućava stvaranje mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih skupina preko površine ili na udaljenosti od površine u masi uzorka. Primjena ATR tehnologije karakteristična je pri istraživanju adhezije [64], [74].

2.7.4. Odlike kvalitetne bešavno uvezane knjige

Često se kao glavni i jedini kriterij procjene kvalitete bešavno uvezanih knjiga uzimaju u obzir samo rezultati čvrstoće knjižnog bloka pri provedbi testa čvrstoće uveza povlačenjem stranica (*page pull test*). No, kvaliteta gotove knjige očituje se i u karakteristikama hrpta, odnosno ponašanju listova knjige prilikom otvaranja. Potrebno je promatrati lakoću otvaranja i savitljivost hrpta (*easy-open, flexible spine*) te mogućnost da prilikom otvaranja listovi papira obiju polovica knjige čine jednu cjelinu, koja se od linije veza prema vanjskom rubu knjige blago stanjuje [28]. Nadalje, prilikom upotrebe knjige nisu izložene samo vlačnim naprezanjima, pa je provedba dodatnih testova mehaničke čvrstoće, kao što je test ljuštenja (*peel test*), nužna.

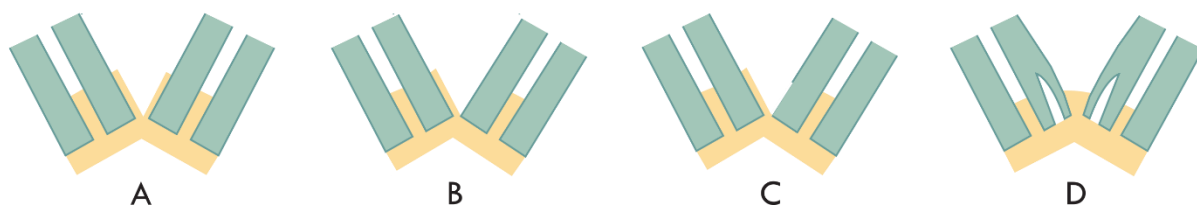
Prilikom upotrebe, otvaranja i listanja, ali i uzimanja bešavno uvezane knjige s police, dolazi do vlačnih naprezanja ili naprezanja ljuštenjem. Ukoliko je riječ o lepezastom načinu lijepljenja gotovo uvijek se radi o kombinaciji te dvije vrste. Vlačna naprezanja jednaka su duž

cijele linije (Slika 2.11. A), a ljuštenje predstavlja naprezanje koncentrirano na rubu linije lijepljenja (Slika 2.11. B) [75].



Slika 2.11. Vlačno naprezanje (A) i naprezanje ljuštenjem (B)

Čvrstoća knjižnog bloka vezana je prvenstveno uz vlačno naprezanje, pa se i za ispitivanje čvrstoće bešavno uvezanog knjižnog bloka mjeri sila potrebna za odvajanje ispitivanog lista papira iz hrpta knjižnog bloka povlačenjem stranica. Ova metoda, poznatija kao *page pull test*, jedina je standardizirana metoda za ispitivanje čvrstoće uveza knjižnog bloka (ISO 19594:2017) [76]. Do izvlačenja ispitivanog lista papira prilikom provedbe *page pull testa* dolazi uslijed popuštanja kohezijskih veza u samom filmu adheziva (Slika 2.12. A), popuštanja adhezijskih sila između adheziva i papira (Slika 2.12. B), ali i zbog prevelikih adhezijskih sila između adheziva i papira u odnosu na kohezijske sile u papiru, kada dolazi do površinskog (Slika 2.12. C) ili unutarnjeg kidanja samog papira (Slika 2.12. D) [77].



Slika 2.12. Načini popuštanja adhezijskog spoja prilikom provedbe *page pull testa*; slaba kohezija (A), slaba adhezija (B), znatno veća adhezija u odnosu na koheziju (C, D) [75]

Nepremazani papiri teže unutarnjem kidanju uslijed naprezanja, a ukoliko je adheziv dovoljno elastičan, unutarnje kidanje papira omogućava potpuno otvaranje knjige i daje zadovoljavajuće rezultate *page pull testa*. Kod premazanih papira, uslijed naprezanja dolazi do slabljenja adhezijskih sila između premaza i samog papira. Premazani sloj i dalje ostaje povezan

s adhezivom, ali daljnjom upotrebom dolazi do potpunog raspada uveza knjige, neovisno o elastičnosti korištenog adheziva. Otpornost na povlačenje povećava se upotrebom krućih adheziva veće kohezijske čvrstoće, međutim, to ne znači da takvi adhezivi daju najbolju kvalitetu gotovog proizvoda. Visoko kohezivni adhezivi koncentriraju opterećenje pri ljuštenju (Slika 2.13. A), a manje kohezivni i elastičniji adhezivi teže raspodjeli tog opterećenja (Slika 2.13. B) [75].



Slika 2.13. Kohezivne sile neelastičnog (A) i elastičnog (B) adheziva pri ljuštenju [75]

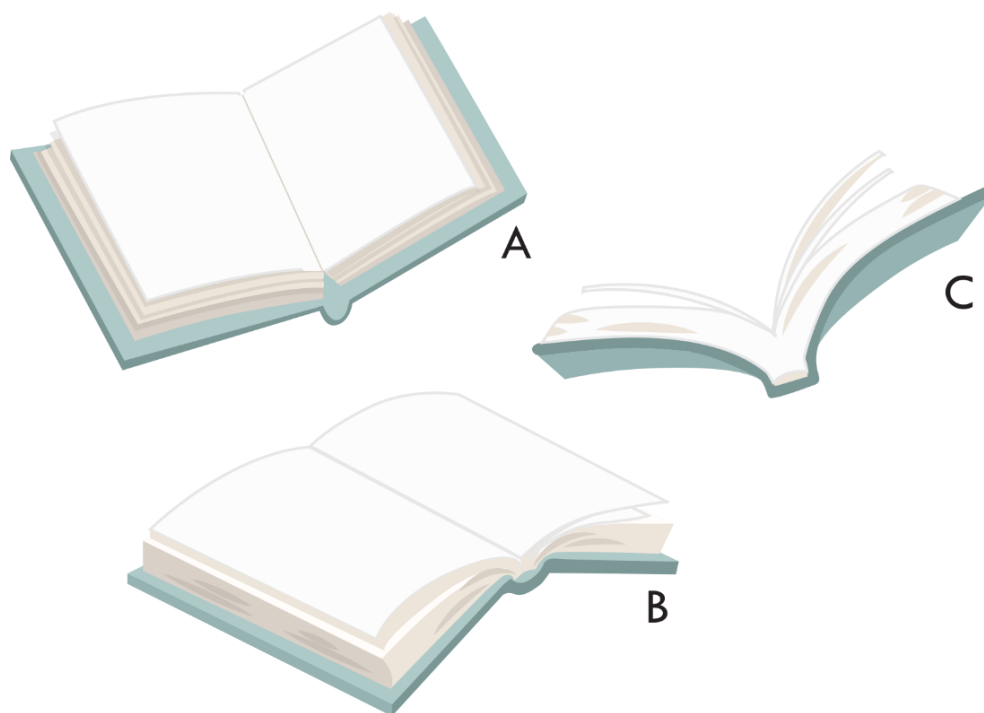
Otpornost adhezijskih spojeva na ljuštenje, poznatija kao *peel test*, opisuje se silom potrebnom za razdvajanje ispitivanog adhezijskog spoja. S obzirom da za *peel test* ne postoji standard kojim se brojčano može definirati zadovoljavajuća čvrstoća adhezijskog spoja, za razliku od *page pull testa*, on prvenstveno služi za usporedbu otpornosti na ljuštenje različitih vrsta adheziva unutar ispitivanog adhezijskog sustava [78], [79].

Prilikom skladištenja i upotrebe gotovi proizvodi izloženi su čestim temperaturnim promjenama i promjenama vlage, a time i kvaliteta gotovih proizvoda ovisi o njihovoj otpornosti na navedene promjene te otpornosti na starenje. Zbog toga je prilikom provođenja kvantitativnih testova kvalitete potrebno prema definiranim standardima provesti i ispitivanja postojanosti adhezijskih spojeva na spomenute promjene. Nakon izlaganja ispitivanih adhezijskih spojeva temperaturnim promjenama i promjenama vlage te ubrzanom starenju uzoraka papira s adhezivima u specijaliziranoj komori, bilježe se promjene u mehaničkoj čvrstoći adhezijskih spojeva te provodi analiza degradacije materijala karakterizacijom površine uzoraka (primjerice FTIR spektroskopijom). Degradacijom materijala dolazi do kemijskih i fizikalnih promjena u materijalu, ali i do gubitka funkcije, oblika ili namjene gotovog proizvoda - deformacije, sakupljanja, pucanja, promjene boje ili sjaja [80]. Octena kiselina je primarni hlapivi nusprodukt termalne razgradnje PVAc-a, čije se nastajanje potiče i ubrzava pod utjecajem UV zračenja. Hlapljenje octene kiseline i gubitak plastifikatora, procesima degradacije, uzrokuje promjene u strukturi PVAc-a te promjene mehaničkih i

kemijskih svojstava - povećanje krtosti, gubitak vlačne čvrstoće, tamnjenje, žućenje i gubitak prozirnosti [81]–[85].

Osim kvantitativnih testova potrebno je izvršiti i vizualnu evaluaciju kvalitete lakoće otvaranja knjige, ponašanja listova papira prilikom otvaranja te savitljivosti hrpta. Sve navedeno odnosi se na karakteristike hrpta, odnosno stupanj kontrole hrpta prilikom otvaranja knjige. Kada se knjiga otvori, hrbat se savija u luk, a kontrola označava jačinu savijanja hrpta direktno povezanu s veličinom luka. Manji luk označava i manji stupanj kontrole pri otvaranju. Postoje tri vrste otvaranja, odnosno tri stupnja kontrole hrpa knjige:

1. Potpuno otvaranje (*flat opening*) (Slika 2.14. A) – označava savijanje hrpta duž cijele svoje širine u jedva vidljivi mali luk. Kontrola hrpta uopće ne postoji te je ova vrsta otvaranja najprikladnija za korištenje (nije potrebno pridržavati stranice knjige prilikom čitanja), odnosno ima najveći stupanj funkcionalnosti prema čitateljima. Ipak, ovakvu vrstu otvaranja moguće je ostvariti samo s elastičnim adhezivima i nepremazanim papirima. U slučaju neelastičnih adheziva i premazanih papira te krtih papira, koji ne padaju lijepo, dolazi do popuštanja adhezijskog spoja.
2. Kontrolirano otvaranje (*controlled opening*) (Slika 2.14. B) – označava savijanje hrpta duž određenog dijela njegove širine. Veličina luka koja pri tome nastaje može varirati, ali otvaranje ostaje kontrolirano bez mogućnosti potpunog otvaranja. Kontrolirano otvaranje predstavlja kompromis između funkcionalnosti prema čitateljima i trajnosti knjige, a količina kontrole varirat će prvenstveno o debljini knjige i vrsti papira.
3. Fiksni hrbat (*fixed spine*) (Slika 2.14. C) – označava potpunu kontrolu hrpta, odnosno hrbat se uopće ne savija već je cijelo vrijeme ravan i „zaključan“. Iako se na ovaj način produžuje trajnost knjigama, čitatelji moraju uložiti dodatni napor (cijelo vrijeme pridržavati stranice knjige) prilikom upotrebe knjige. Ukoliko se knjiga s fiksnim hrptom previše savija (npr. čitanjem, skeniranjem, fotokopiranjem) dolazi do oštećenja hrpta i ispadanja stranica knjige. Fiksni hrbat predstavlja najbolje rješenje prilikom projektiranja knjigoveških proizvoda manjeg opsega s papirima koji lijepo padaju.



Slika 2.14. Vrste otvaranja (kontrole hrpta) knjige; potpuno otvaranje (A), kontrolirano otvaranje (B) i fiksni hrbat (C)

Prilikom projektiranja knjigoveških proizvoda rijetko se razmišlja o stupnju kontrole pri otvaranju. Stupanj kontrole zahtjeva kompromis između zahtjeva materijala, željene trajnosti, estetike i funkcionalnosti knjige. Zahtjevi materijala najčešće se vežu uz odabir papira i adheziva, ali potrebno je obratiti pozornost i na materijale korištene pri ojačavanju hrpta (knjigovešku gazu, natron papir) te same korice knjige. Što je deblji i krući materijal za ojačavanje hrpta, bit će i veća kontrola. Ukoliko se radi o višedijelnim tvrdim koricama, karakterističnim za tvrdi uvez knjige, upravo razmakom između prireza i hrptenog uloška može se utjecati na povećanje ili smanjenje stupnja kontrole. Neelastični adheziv i debeli sloj adheziva više će kontrolirati stupanj otvaranja u odnosu na tanki nanos i elastični adheziv. Papiri veće krutosti koji ne mogu slobodno padati neće biti pogodni za knjige s potpunim otvaranjem, a sama krutost papira uvelike će utjecati na ponašanje listova papira prilikom otvaranja knjige i estetiku promatranog knjigoveškog proizvoda [86].

3. PLAN, STRUKTURA I STRATEGIJA ISTRAŽIVANJA

„Ako se zna da će uspjeti, to nije eksperiment.“

- Jeffrey P. Bezos

Ispitivanja učinkovitosti adheziva i kvalitete adhezijskih spojeva često su varijabilna jer ovise o postojanosti upotrijebljenih materijala i postupaka. Odabir metoda, uređaja i standarda koji se upotrebljavaju za ispitivanja uvelike ovisi o svojstvima ispitivanih adheziva i adherenata u promatranom adhezijskom spoju. Ako u standardu nije navedeno ili standard ne postoji, važno je precizno definirati metode i uvjete ispitivanja te način uzorkovanja kako bi se osigurala pouzdanost i ponovljivost dobivenih rezultata. Ispitivanje utjecaja modifikacije polivinil-acetatnoga (PVAc) adheziva nanočesticama na kvalitetu gotovog proizvoda provodi se u pet faza (Slika 3.1.).



Slika 3.1. Faze istraživanja

3.1. Materijali

3.1.1. Polivinil-acetatni (PVAc) adheziv

Adheziv komercijalnog naziva Signokol L (Signoplast d.o.o.) na bazi vodene disperzije polivinil-acetata namijenjen je za lijepljenje u adhezijskom sustavu papir-papir, papir-karton i karton-karton. Adheziv se isporučuje pripremljen za upotrebu, a prije nanosa potrebno ga je samo promiješati. Viskoznost mu se može korigirati dodatkom vode do 5%. Optimalni uvjeti lijepljenja su pri temperaturi prostorije od 18 °C – 20 °C te relativne vlažnosti zraka od 60% – 70%. Nakon rada, dok je film adheziva još mokar, alati i strojevi se lagano peru vodom i/ili sapunicom. Adheziv nije štetan za zdravlje i nisu potrebni posebni uvjeti rada u primjeni, može se skladištiti na temperaturi od 5 °C – 35 °C te je upotrebljiv dvanaest mjeseci [87]. Osnovna svojstva Signokol L PVAc adheziva, prema tehničkim specifikacijama proizvođača, navedena su u Tablici 3.1.

Tablica 3.1. Svojstva Signokol L PVAc adheziva [87]

Fizikalno stanje:	tekuće
Osnovna namjena:	papir, karton
Boja:	bijela
Boja osušenog filma:	transparentna
Gustoća (20 °C):	1,0776 g/m ³
Viskoznost (20 °C):	8 - 10 Pa·s
pH vrijednost:	6 ± 0,5
Udio suhe tvari:	45 ± 2%

3.1.2. Silika (SiO₂) i titan-dioksid (TiO₂) nanočestice

Modifikacija Signokol L PVAc adheziva ostvaruje se umješavanjem nanočestica silike (SiO₂) ili titan-dioksida (TiO₂) (Evonik Industries). Komercijalni naziv odabranih nanočestica silike je AEROSIL R 8200, a nanočestica titan-dioksida AEROXIDE P25. Obje vrste čestica praškastog su oblika, visoke čistoće ($\geq 99.8\%$ SiO₂; $\geq 99.5\%$ TiO₂), bijele boje i bez mirisa, ali različite specifične površine (BET) (135 m² g⁻¹ - 185 m² g⁻¹ [SiO₂]; 35 m² g⁻¹ - 65 m² g⁻¹ [TiO₂]). Nanočestice se skladište u zatvorenim spremnicima i u suhim uvjetima, a maksimalni rok trajanja im je dvije godine od dana proizvodnje [88], [89].

3.1.3. Adherenti - papiri

Za potrebe istraživanja korišteno je šest različitih papirnih adherenata - Amber Graphics, Garda Gloss, Munken White, Navigator Universal, Royal White i Recy Office. Osnovna svojstva svih navedenih papira, prema tehničkim specifikacijama proizvođača, uz pripadajuće oznake za potrebe ovog istraživanja, prikazani su u Tablici 3.2.

Tablica 3.2. Osnovna svojstva i pripadajuće oznake papira

Naziv papira:	AMBER GRAPHICS	GARDA GLOSS	MUNKEN WHITE	NAVIGATOR UNIVERSAL	ROYAL WHITE	RECY OFFICE
Vrsta papira:	bezdrveni nepremazani	bezdrveni premazani	voluminozni	uredski, 100% primarna	uredski, 100% primarna	uredski, 100% reciklirana
Oznaka:	WFU	WFC	CW	WFO _{office} ¹	WFO _{office} ²	CR _{office}
Gramatura [g/m ²]:	100	115	90	80	80	80
Hrapavost (Bendtsen) [ml/min]:	160	80	300	120	130	225
Proizvođač:	Arctic Paper	Lecta	Arctic Paper	Navigator	Beyen Paper	Papyrus

3.2. Metode i uređaji

3.2.1. Karakterizacija papira

Uz osnovna svojstva definirana od proizvođača vrši se dodatna karakterizacija papirnih adherenata koja uključuje određivanje udjela vlage, kalcijeva karbonata i pepela u papiru, površinske upojnosti te mehaničke (vlačne) čvrstoće svih navedenih papirnih adherenata.

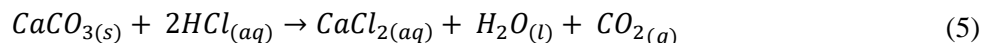
3.2.1.1. Udio vlage

Određivanje udjela vlage u papiru vrši se prema T 412 om-16 standardu [90], pomoću Ohaus MB 45 termogravimetrijskog analizatora vlage (Slika P5.1.).

3.2.1.2. Udio kalcijeva karbonata

Alkalimetrijsko određivanje masenog udjela kalcijeva karbonata (CaCO₃) u papirima provodi se prema T 553 om-15 standardu [91]. U Erlenmeyerovu tikvicu stavlja se približno 1 g usitnjenog uzorka papira, a nakon toga dodaje se 25 mL destilirane vode te se odpipetira 20 mL otopine klorovodične kiseline (1M HCl). Sadržaj tikvice zagrijava se do vrenja, a zagrijavanje se zaustavlja po isteku jedne minute. Ohlađenom sadržaju tikvice dodaju se tri kapi fenolftaleina kao indikatora. Slijedi titracija otopinom natrijeve lužine (1M NaOH).

Određivanje masenog udjela kalcijeva karbonata u uzorku temelji se na reakciji CaCO_3 iz papira s klorovodičnom kiselinom (Jednadžba 5):



Neizreagirana klorovodična kiselina titrira se natrijevom lužinom i na taj način dolazi do neutralizacije preostale kiseline. Mjerenjem volumena NaOH potrebnog za neutralizaciju određuje se količina CaCO_3 prema Jednadžbi 6:

$$\omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{(c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) \times 0,5}{m_{\text{uzorka papira}}} \times 100 [\%] \quad (6)$$

gdje je ω_{CaCO_3} udio kalcijeva karbonata u uzorku, c_{HCl} i c_{NaOH} koncentracije korištenih otopina (mol/dm^3), V_{HCl} i V_{NaOH} volumeni otopina (dm^3), $m_{\text{uzorka papira}}$ masa uzorka za titraciju (g) te 0,5 faktor preračunavanja.

3.2.1.3. Udio pepela

Određivanje udjela pepela prema T413 om-17 standardu [92] započinje vaganjem lončića za žarenje, a potom se u svaki od pripremljenih lončića stavlja definirana masa uzorka papira (≈ 1 g). Uzorci se potom žare u Nabertherm L9/11 B180 mufolnoj peći (Slika P5.2.) na temperaturi od 900 °C. Nakon žarenja dobiveni bijeli pepeo se zajedno s lončićem hladi u eksikatoru dok ne dosegne sobnu temperaturu, a potom se lončić s uzorkom važe na analitičkoj vagi. Udio pepela izračunava se na temelju težine uzorka papira bez vlage prema Jednadžbi 7:

$$\omega_{\text{pepela}} = \frac{m_{\text{pepela}}}{m_{\text{suhog uzorka papira}}} \times 100 [\%] \quad (7)$$

gdje je ω_{pepela} udio pepela u papiru, m_{pepela} masa pepela nastala žarenjem (g) te $m_{\text{suhog uzorka papira}}$ masa uzorka papira u pripremljenom lončiću za žarenje bez vlage (g).

3.2.1.4. Površinska upojnost

Površinska upojnost papira prema Cobbu, prema standardu T 441 om-13 [93], određuje se vaganjem količine vode koju je papir upio pod pritiskom vodenog stupca od 10 mm u vremenu od 60 sekundi. Dimenzije uzoraka papira pripremljenih za Cobb tester (Slika P5.3.) su 125 x 125 mm. Površinska upojnost papira prema Cobbu izračunava se prema Jednadžbi 8:

$$c_{60} = \frac{m_1 - m_2}{P_{uzorka}} \times 10000 \quad (8)$$

gdje je c_{60} površinska upojnost prema Cobbu (g/m^2) tijekom 60 sekundi, m_1 masa uzorka prije djelovanja vode (g), m_2 masa uzorka nakon djelovanja vode (g), P_{uzorka} površina uzorka papira izložena djelovanju vode (100 cm^2), a 10000 faktor preračunavanja.

3.2.1.5. Mehanička (vlačna) čvrstoća

Vlačna čvrstoća papira određuje se prema standardu ISO 1924-2:2008 [94]. Uzorci papira za provedbu ispitivanja režu se u uzdužnom (MD) i poprečnom (CD) smjeru toka vlakana, a dimenzije uzoraka su $15 \times 180 \text{ mm}$. Ispitivanje se provodi na Enrico Toniolo Dynamometer Tensomini Super kidalici (Slika P5.4.) gdje se pripremljeni uzorci pričvršćuju između dvije hvataljke, a potom dolazi do njihovog udaljavanja i mjerenja prekidne sile potrebne za kidanje ispitivanog uzorka papira. Prekidna jakost, maksimalna prekidna sila po jedinici širine ispitivanog uzorka, izračunava se prema Jednadžbi 9:

$$S = \frac{F}{w_{uzorka}} \quad (9)$$

gdje je S prekidna jakost (kN/m), F prekidna sila izmjerena na kidalici (N), a w_{uzorka} širina ispitivanog uzorka (mm). S obzirom na to da ispitivani uzorci papira unutar ovog istraživanja nisu iste gramature, kako bi se međusobno mogli uspoređivati, izračunava se i indeks kidanja prema Jednadžbi 10:

$$I = \frac{S}{g} \times 1000 \quad (10)$$

gdje je I indeks kidanja (Nm/g), S prekidna jakost (kN/m), g gramatura ispitivanoga uzorka papira (g/m^2) te 1000 faktor preračunavanja.

3.2.2. Određivanje slobodne površinske energije

Mjerenjem kontaktnog kuta pomoću goniometra (DataPhysics OCA 30) (Slika P5.5.), metodom viseće kapi (TAPPI T 558 om-15) [95], i pomoću standardnih testnih tekućina (demineralizirana voda, dijodometan i glicerol), izračunava se slobodna površinska energija uzoraka papira i adheziva. Površinske napetosti standardnih testnih tekućina prikazane su u

Tablici 3.3., a njihov volumen u ovom istraživanju je 1 μL . Slobodna površinska energija izračunava se uz pomoć SCA20 (Version 2.01) softvera koristeći se metodom izračuna Owens, Wendt, Rable & Kaelble (OWRK), a kontaktni kutovi snimaju se CCD kamerom odmah nakon inicijalnog kontakta kapljice s uzorkom.

Tablica 3.3. Površinska napetost testnih tekućina (γ), njihova disperzijska (γ^d) i polarna (γ^p) komponenta

TESTNA TEKUĆINA	POVRŠINSKA NAPETOST [mJ/m^2]		
	γ	γ^d	γ^p
voda	72,80	21,80	51,00
dijodometan	50,80	50,80	00,00
glicerol	63,40	37,00	26,40

3.2.3. SEM mikroskopija

Karakterizacije površine uzoraka papira i adheziva pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) vrši se uz pomoć Tescan Vega 3 mikroskopa (Slika P5.6.) pri povećanju od 2000x. Prije snimanja uzorci se tretiraju tankim slojem Pt/Pd (platina/paladij).

3.2.4. FTIR spektroskopija

Uzorci su karakterizirani Fourierovom transformacijom infracrvene spektroskopije s prigušenjem totalne refleksije (ATR FTIR) koristeći Shimadzu IRAffinity-21 spektrometar (Slika P5.7.), snimanjem u rasponu od 4500 do 500 cm^{-1} i rezolucijom od 4 cm^{-1} . Indeks refrakcije Specac Silver Gate Evolution ZnSe kristala je 2,4.

3.2.5. Čvrstoća bešavno uvezanih knjiga (*page pull test*)

Prema ISO 19594:2017 standardu [76], čvrstoća uveza bešavno uvezanog knjižnog bloka procjenjuje se izvlačenjem pojedinačnog lista papira iz knjižnog bloka, pomoću IDM Page Pull Tester P0011 (Slika P5.8.) uređaja koji mjeri vlačnu silu potrebnu za odvajanje lista papira iz adhezijskog spoja na hrptu knjižnog bloka.

U svrhu smanjenja utjecaja na rezultate analize, manipulacija uzoraka prilikom pričvršćivanja i otvaranja knjižnih blokova mora biti svedena na minimum, a svi uzorci trebaju biti centrirani u odnosu na okomiti smjer djelovanja vlačne sile. Na rezultate analize može utjecati i položaj ispitivanih listova unutar knjižnog bloka (početak, sredina ili kraj). Prije početka mjerenja na svim uzorcima definiraju se položaji listova u knjižnom bloku koji se

ispituje, a ovisno o samoj debljini hrpta knjižnog bloka, povećava se i broj ispitnih položaja. Čvrstoća uveza za svaku testiranu uveznu jedinicu izračunava se na temelju Jednadžbe 11:

$$BS = \frac{F_{max}}{l} \quad (11)$$

gdje je BS čvrstoća uveza knjižnog bloka (N/cm), F_{max} maksimalna zabilježena vlačna sila u trenutku odvajanja lista papira od hrpta knjižnog bloka (N), a l visina knjižnog bloka, odnosno duljina hrpta (cm). Na temelju dobivenih vrijednosti čvrstoće svi ispitivani uzorci svrstavaju se u četiri skupine kvalitete – vrlo dobre, dobre, dovoljne i nedovoljne izdržljivosti (Tablica 3.4.).

Tablica 3.4. ISO 19594:2017 stupnjevi kvalitete uveza s obzirom na čvrstoću uveza [76]

STUPANJ KVALITETE (Q_{LBS})	ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]
vrlo dobra izdržljivost	$> 7,0$
dobra izdržljivost	$\leq 7,0; > 6,1$
dovoljna izdržljivost	$\leq 6,1; > 5,1$
nedovoljna izdržljivost	$\leq 5,1$

Pri određivanju čvrstoće bešavno uvezane knjige u obzir se uzima i vizualna ocjena, odnosno dodijeljena oznaka o stanju svake pojedinačno istrgnute uvezne jedinice. Klasifikacijom mjesta prekida veze (primjerice uslijed slabih adhezijskih i/ili kohezijskih sila) povećava se razumijevanje mehanizama kidanja. Istrgnutim uveznim jedinicama dodjeljuju se jedna od oznaka – „A“, „B“, „C“ ili „D“ koja govori o mjestu i načinu odvajanja lista papira od hrpta knjižnog bloka (Tablica 3.5.). Rezultati klasificirani oznakom „D“ potpuno se izbacuju iz bilo kojeg izračuna čvrstoće uveza, dok se rezultati klasificirani oznakom „B“ ili „C“ označavaju s „>“.

Tablica 3.5. Klasifikacija mjesta odvajanja lista papira [76]

STANJE LISTA PAPIRA	A	izvučen potpuno bez vidljivih oštećenja
	B	grubo izvučen paralelno s linijom veza
	C	vidljiva oštećenja koja se protežu do linije veza
	D	vidljiva značajna penetracija adheziva

Izračunom koeficijenta varijacije čvrstoće uveza provjerava se ujednačenost nanosa adheziva na svim dijelovima hrpta, odnosno kompaktnost knjižnog bloka i postojanost kvalitete gotovih proizvoda. Prema postojećem standardu sve ispitivane skupine bešavno uvezanih knjiga svrstavaju se u jednu od četiri skupine stupnja kvalitete – vrlo dobre, dobre, dovoljne i nedovoljne postojanosti (Tablica 3.6.).

Tablica 3.6. ISO 19594:2017 stupnjevi postojanosti kvalitete uveza prema koeficijentu varijacije [76]

STUPANJ KVALITETE (QL _{cv})	KOEFIČIJENT VARIJACIJE (CV)
vrlo dobra postojanost	≤ 0,10
dobra postojanost	> 0,10; ≤ 0,15
dovoljna postojanost	> 0,15; ≤ 0,20
nedovoljna postojanost	> 0,20

3.2.6. Otpornost adhezijskih spojeva na ljuštenje (*T-peel test*)

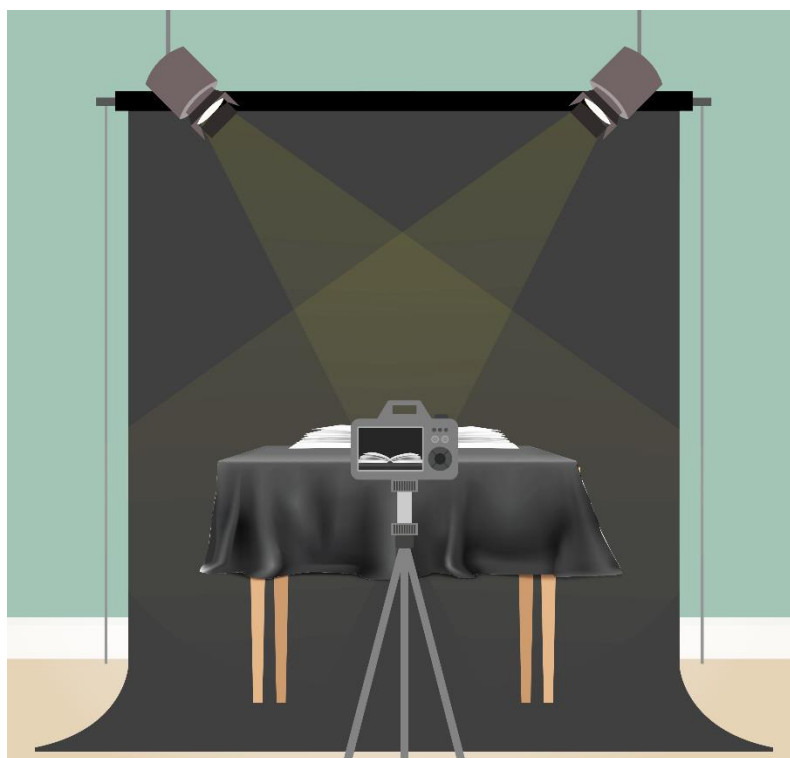
Otpornost adhezijskih spojeva provedbom *T-peel testova*, prema ASTM D1876-08(2015)e1 standardu [96], omogućava uspoređivanje mehaničke otpornosti različitih vrsta adheziva unutar odabranog adhezijskih sustava. Iako dobivene brojčane vrijednosti nisu standardizirane, vrijednost otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje daje korisne kvantitativne informacije o odnosu različitih adherenata i adheziva unutar odabranog adhezijskog sustava. Također, provedba samog testiranja i izrade uzoraka je znatno kraća, uz manju potrošnju materijala u odnosu na *page pull* testove. *T-peel* testovi provode se na MARK 10 ES30 uređaju opremljenim digitalnim uređajem za mjerenje sile i paralelnim hvataljkama tipa G1015-1 (Slika P5.9). Otpornost adhezijskih spojeva na ljuštenje izračunava se prema Jednadžbi 12:

$$P_r = \frac{F}{w_{uzorka}} \times 1000 \quad (12)$$

gdje je P_r otpornost na ljuštenje (N/m) po jedinici širine mjerena duž linije veza, F prosječna izmjerena sila ljuštenja (N), w_{uzorka} širina ispitivanog *T-peel* uzorka (mm), a 1000 faktor preračunavanja.

3.2.7. Vizualna evaluacija kvalitete bešavno uvezanih knjiga

Ponašanje listova papira prilikom otvaranja, kao i lakoću otvaranja knjige, moguće je procijeniti samo vizualnom evaluacijom uzoraka. Za potrebe fotografiranja odabire se reprezentativan uzorak, iz svake skupine, u svrhu vizualne evaluacije kontrole otvaranja hrpta knjige. U svrhu osiguranja vjerodostojnosti vizualnog prikaza i smanjenja subjektivnosti pri vizualnoj evaluaciji, uvjeti fotografiranja svih uzorka su jednaki (osvjetljenje, mjesto, udaljenost, kut promatranja, itd.) (Slika 3.2.).



Slika 3.2. Definiranje uvjeta fotografiranja uzoraka knjižnih blokova

Nakon fotografiranja provodi se vizualna evaluacija kojom svaka ispitivana skupina uzoraka dobiva oznaku za stupanj kontrole (otvaranja) knjige, ali i ocjenu ukupnog vizualnog dojma (loš, dobar, vrlo dobar). Definirane oznake i ocjene potrebne za vizualnu evaluaciju prikazane su u Tablici 3.7.

Tablica 3.7. Definiranje oznaka i ocjena za vizualnu evaluaciju knjižnog bloka

		VIZUALNI DOJAM		
		loš	dobar	vrlo dobar
STUPANJ OTVARANJA KNJIŽNOG BLOKA	potpuno otvaranje	P★	P★★	P★★★★
	kontrolirano otvaranja	K★	K★★	K★★★★
	fiksni hrbat	F★	F★★	F★★★★

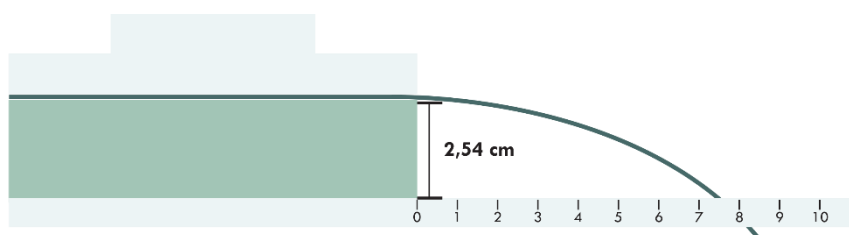
3.2.8. Faktor krutosti papira

Lakoća otvaranja knjige i samo ponašanje listova papira unutar ispitivanog knjižnog bloka uvelike ovise o vrsti adheziva i papira, tehnici lijepljenja te krutosti papira. Određivanjem faktora krutosti (*drape factor*) papira omogućena je predvidljivosti ponašanja listova papira prilikom otvaranja knjiga. Papiri manje krutosti pokazuju veću sposobnost da slobodno padaju na otvorene stranice knjige. Kako bi se izračunao faktor krutosti, ispitivani list papira koji

odgovara veličini otvorenog ispitivanog knjižnog bloka, fiksira se utegom do polovice svoje širine na rubu ravne podloge visine 2,54 cm (1 inch), dok mu druga polovica slobodno pada. Nakon toga se na mjernoj skali očitava udaljenost na kojoj je papir dosegao slobodni pad od 2,54 cm (Slika 3.3.). Faktor krutosti prema Jermannu računa se prema Jednadžbi 13 [86]:

$$DF = \frac{l}{2,54 \text{ cm}} \times 10 \quad (13)$$

gdje je DF faktor krutosti prema Jermannu, l duljina slobodnog pada lista papira do 2,54 cm (cm), a 10 faktor preračunavanja.



Slika 3.3. Mjerenje faktora krutosti prema Jermannu

S obzirom da hrbat knjižnog bloka mora biti paralelan u odnosu na uzdužni smjer toka vlakana (MD), faktor krutosti izračunava se za poprečni smjer (CD). Papiri iste vrste u CD smjeru imaju manji faktor krutosti u odnosu na MD, dok se povećanjem gramature ili smanjenjem formata knjižnog bloka faktor krutosti povećava [63].

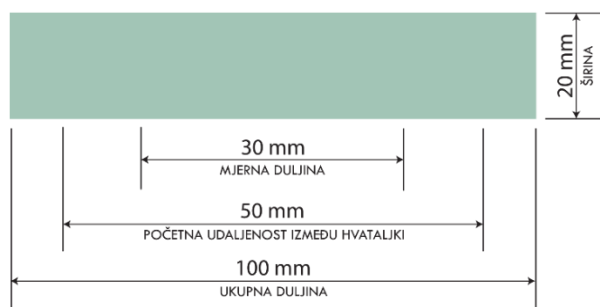
3.2.9. Elastičnost adheziva

Elastičnost adheziva ispituje se prema ISO 527-3:2018 standardu [97]. Za izradu epruveta adheziva upotrebljavaju se silikonski kalupi dimenzija 100 x 25 x 2 mm (Slika 3.4.). U svaki silikonski kalup ulijeva se 5 mL adheziva.



Slika 3.4. Silikonski kalupi za izradu epruveta adheziva

Nakon potpunog sušenja, zbog zadebljanja nastalog na rubovima epruveta, širina epruveta se smanjuje na 20 mm (Slika 3.5.).



Slika 3.5. Dimenzije epruveta adheziva za ispitivanje elastičnosti

Ispitivanje elastičnosti provodi se na MARK 10 ES30 uređaju (Slika P5.9.). Tijekom ispitivanja epruvete adheziva izložene su vlačnom naprezanju, a za potrebe ovog istraživanja bilježe se duljine istezanja (l) epruveta (mm) pri silama 0 N, 80 N, 90 N, 100 N, 110 N, 120 N i 130 N. Kako bi se nacrtao dijagram naprezanja potrebno je, prema Jednadžbi 14, izračunati naprezanja pri svakoj zabilježenoj sili [98]:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (14)$$

gdje je σ naprezanje (N/mm^2), F vlačna sila (N), a S površina na koju ta sila djeluje (mm^2). U svrhu izrade dijagrama naprezanja izračunava se i deformacija epruveta prema Jednadžbi 15 [98]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (15)$$

gdje je ε deformacija prilikom istezanja, Δl linearna promjena dimenzije epruvete adheziva uslijed istezanja u odnosu na početnu mjernu duljinu (mm), a l_0 početna mjerna duljina epruvete. Nakon izrade dijagrama naprezanja izračunava se površina ispod krivulje naprezanja (AUC) koja govori o količini energije potrebne za deformaciju materijala, odnosno žilavosti materijala. Što je površina veća, potrebna je i veća energija za njegovu deformaciju, pa takav materijal ima i veću elastičnost [99]. Površina ispod krivulje, koja označava žilavost materijala, računa se prema Jednadžbi 16:

$$U_T = \int_0^{\varepsilon_f} \sigma d\varepsilon \quad (16)$$

gdje je U_T žilavost materijala (MPa), σ naprezanje, ε deformacija prilikom istezanja, a ε_f deformacija prilikom kidanja epruvete adheziva.

Za jasniju usporedbu elastičnosti ispitivanih adheziva potrebno je izračunati naprezanje na granici linearnosti (σ_l), naprezanje u točki kidanja epruvete adheziva (σ_f), deformaciju prilikom kidanja epruvete adheziva (ε_f) te Youngov modul elastičnosti (E) prema Jednadžbi 17 [100]:

$$E = \frac{\sigma_f}{\varepsilon_f} \quad (17)$$

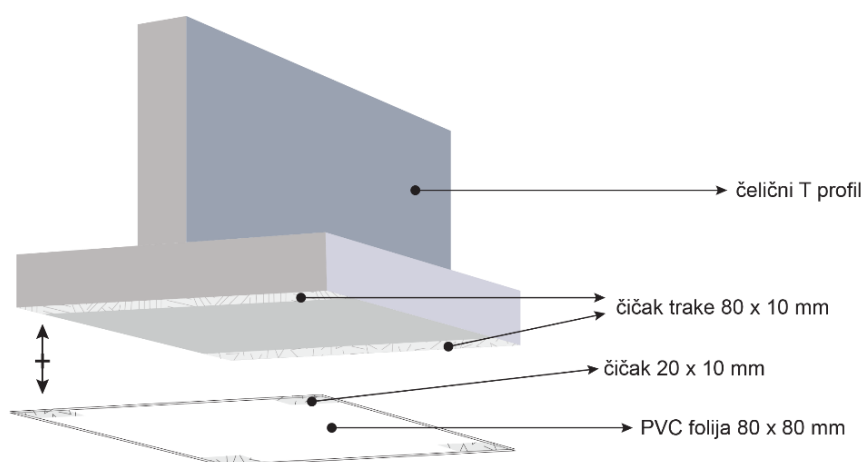
gdje je E Youngov modul elastičnosti (GPa), σ_f naprezanje u točki kidanja epruvete adheziva (MPa), a ε_f deformacija prilikom kidanja epruvete adheziva (%).

3.2.10. Boja adheziva

Kolorimetrijsko određivanje boje odabranih papirnih podloga s PVAc adhezivom i tih istih papirnih podloga s nanomodificiranim PVAc adhezivima provodi se u skladu s ISO 11475:2017 standardom [101] pomoću X-Rite SP62 Sphere spektrofotometra (D65/10°) (Slika P5.10.). Nakon određivanja kolorimetrijskih L^* , a^* i b^* vrijednosti izračunava se ukupna razlika u boji između papirne podloge s PVAc adhezivom i papirne podloge s nanomodificiranim PVAc adhezivima ($CIEDE_{2000}$).

3.2.11. Brzina sušenja adheziva

Brzina sušenja adheziva promatra se u vremenskom razdoblju od 60 minuta, a za potrebe ispitivanja krajnjeg vremena sušenja konstruira se pomoćni alat prikazan na Slici 3.6.



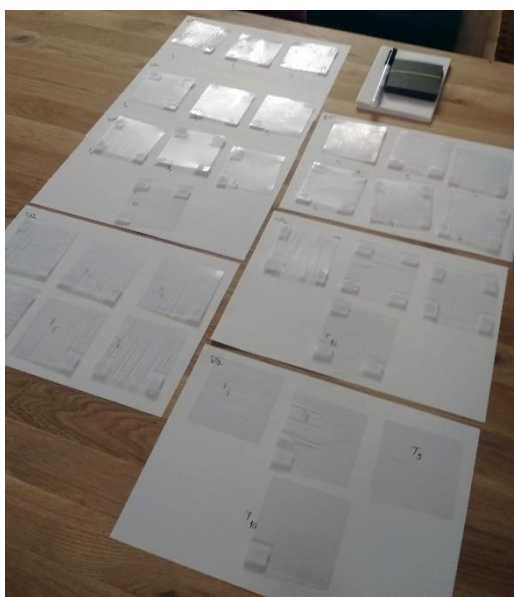
Slika 3.6. Prikaz pomoćnog čeličnog T-alata

Ispitivani adhezivi nanose se kistom na neupojnu PVC foliju, debljine 180 μm , na označenom području veličine 80 x 80 mm (Slika 3.7.).



Slika 3.7. Nanos adheziva na PVC foliju unutar označenog polja (80 x 80 mm)

Nakon isteka definiranog vremenskog razdoblja (1 min, 2 min, 4 min, 8 min, 16 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min ili 60 min) vrši se pritisak od 0,126 Pa drugom PVC folijom pričvršćenom čičak trakom na čelični T-alat. Odmah nakon uspostave kontakta PVC folije s ispitivanim adhezivom i čiste PVC folije na T-alatu kontakt se prekida, a PVC folija s T-alata ostavlja na sobnoj temperaturi kako bi se prihvaćeni adheziv potpuno osušio (Slika 3.8.). Nakon sušenja, u trajanju od 48 sati, iz sredine svih uzoraka dimenzije 80 x 80 mm izrezuju se konačni uzorci za evaluaciju vremena sušenja u dimenziji 40 x 40 mm. Zaključci o brzini sušenja adheziva donose se na temelju količine adheziva koja je prihvaćena na PVC folijama T-alata pri kontaktu s PVC folijom na koju je nanesen adheziv.



Slika 3.8. Sušenje PVC folija s T-alata prije rezanja na konačne dimenzije (40 x 40 mm)

3.2.12. Otpornost adhezijskih spojeva na promjene temperature i vlage

Određivanje otpornosti adhezijskih spojeva na promjenu temperature i vlage provodi se prema ASTM D 1151-00 standardu [102], a promjene u kvaliteti analiziraju se na temelju testova ljuštenja nakon izlaganja uzoraka temperaturi od 63 °C i 12% relativne vlažnosti zraka te, odnosno 0 °C i 50% relativne vlažnosti zraka, u trajanju od sedam dana, u Kottermann (Tip 2306) klima komori (Slika P5.11.).

3.2.13. Otpornost adheziva na UV zračenje

Otpornost adheziva na UV zračenje ispituje se izlaganjem uzoraka u Solarbox 1500e komori (Slika P5.12.), prema ISO 9142:2003 standardu [103], u trajanju od 48 i 96 sati, pri unutarnjim uvjetima (550 W/m² i 60 °C).

3.3. Faze istraživanja

3.3.1. Prva faza istraživanja

Istraživanje započinje odabirom materijala (PVAc adheziva, nanočestica i adherenata) koji se koriste prilikom ispitivanja utjecaja modificiranoga PVAc adheziva nanočesticama na kvalitetu bešavno uvezanih knjiga. Nakon odabira materijala definiraju se svi potrebni alati, postupak pripreme nanomodificiranih adheziva te izgled, broj uzoraka i način selekcije uzoraka mjerenjem debljine nanosa adheziva, u ovisnosti o istraživačkim metodama i uređajima. Slijedi ispitivanje, analiziranje i definiranje načina i tehnike apliciranja adheziva, jačine pritisne sile i vremena prešanja te određivanje optimalnog udjela vode i optimalnog udjela nanočestica u PVAc adhezivu.

3.3.1.1. Alati

Prilikom pojedinačne proizvodnje i proizvodnje malih naklada, odnosno ručnom uvezu knjiga, upotrebljavaju se brojni pomoćni i osnovni alati (Slika 3.9.). Pomoćni alati ne moraju biti precizno definirani (podloga za rezanje, ravnalo, skalpel, škare, kvačice, kutomjer, ručne stege), ali osnovni alati koji mogu utjecati na kvalitetu gotovog proizvoda i koriste se pri izradi uzoraka za istraživanja, trebaju biti strogo određeni i specificirani kako bi se osigurala ujednačenost pri izradi uzoraka. Osnovni alati u ovom istraživanju su plosnati kistovi od čekinja (brand: Jolly), veličine 16 i širine 1,7 cm, guste vlaknaste ploče od mediapana (MDF) B5

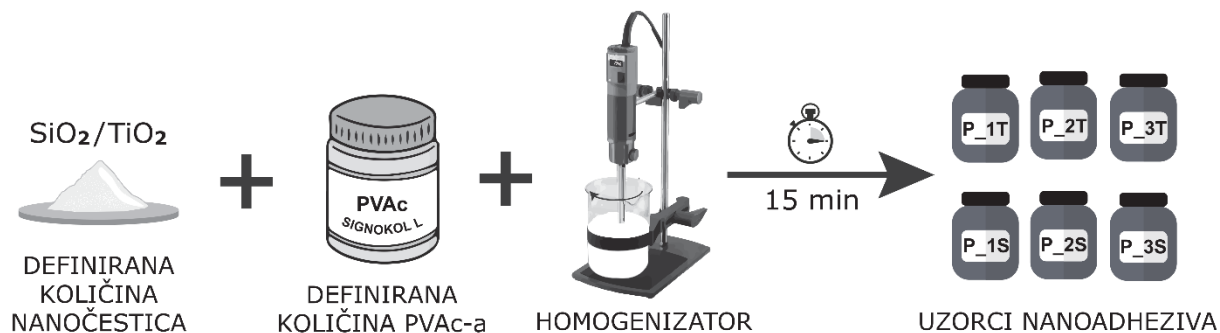
formata, debljine 1,5 cm i približne mase od 1 kg te čelični utezi od 1,5 i 3 kg potrebni za prešanje i ispitivanje optimalne pritisne sile pri izradi uzoraka.



Slika 3.9. Alati potrebni za izradu uzoraka

3.3.1.2. Postupak pripreme nanomodificiranih PVAc adheziva

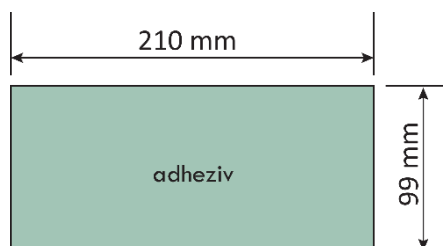
Kako bi se ostvario puni potencijal nanokompozita, učinkovita disperzija nanočestica u PVAc adhezivu postiže se umješavanjem definirane količine nanočestica digitalnim IKA T 25 Ultra-Turrax homogenizatorom (Slika P5.13.) u trajanju od 15 minuta. Prvih 5 minuta brzina miješanja se kontinuirano povećava do 7000 okretaja u minuti, a potom se takva zadržava do kraja procesa miješanja (Slika 3.10.). Svi pripremljeni nanomodificirani PVAc adhezivi pripremaju se istim postupkom, pri istim uvjetima (23 ± 1 °C; $50 \pm 2\%$ RH).



Slika 3.10. Postupak pripreme nanomodificiranih PVAc adheziva dodatkom SiO₂ ili TiO₂ nanočestica

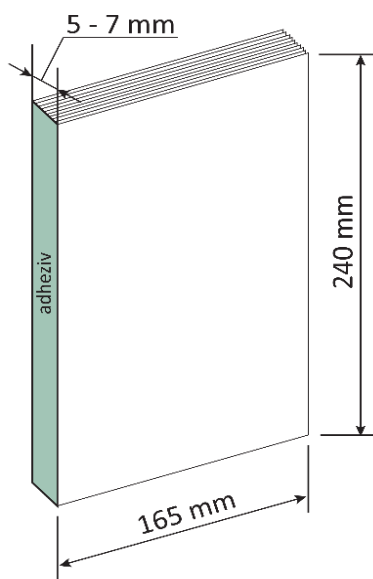
3.3.1.3. Priprema i selekcija uzoraka za provedbu istraživanja

Priprema uzoraka za karakterizaciju površine materijala (SFE, SEM, FTIR) te ispitivanje boje adheziva uključuje nanos adheziva kistom na prethodno izrezane arke papira dimenzije 210 x 99 mm (Slika 3.11.). Nakon potpunog sušenja, u trajanju od 48 sati, uzorci se režu na manje dimenzije potrebne za određivanje SFE (100 x 15 mm), SEM mikroskopiju, FTIR spektroskopiju te određivanje promjene boje adheziva (40 x 20 mm).



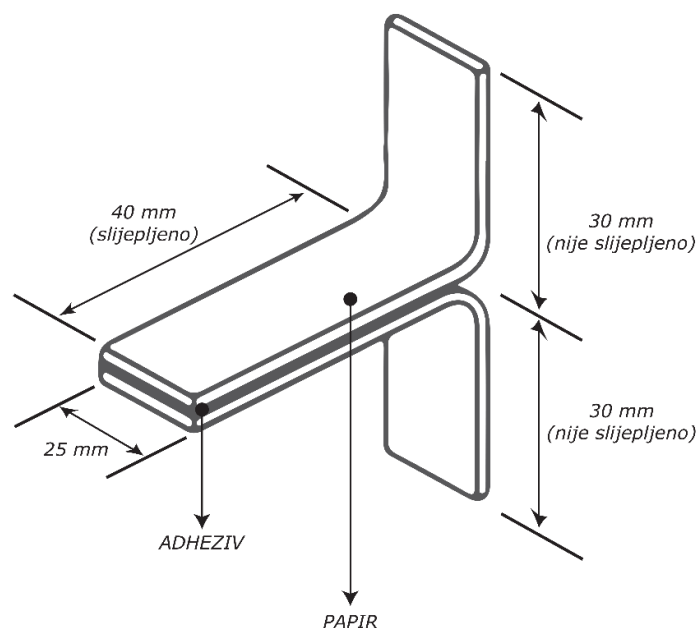
Slika 3.11. Početni izgled uzoraka za provedbu morfoloških analiza i mjerenje kontaktnih kutova

Knjižni blokovi potrebni za provedbu testa čvrstoće uveza povlačenjem stranica pripremaju se prema naputcima ISO 19594:2017 [76] standarda (Slika 3.12.). Svi pripremljeni knjižni blokovi su neotisnuti, bez korica, opsega od 100 stranica i gotovog formata 165 x 240 mm. Uvezna jedinica je list papira, a debljina hrpta od 5 mm - 7 mm, ovisno o vrsti i gramaturi papira. Ukupno vrijeme sušenja je 72 sata, a prešanje pritiskom silom od 0,6 kPa traje 48 sati. Za svaku skupinu ispitivanih uzoraka testira se osam knjižnih blokova.



Slika 3.12. Izgled uzorka knjižnih blokova za provedbu testa čvrstoće uveza

Za priprema uzoraka potrebnih za provedbu testova ljuštenja, prema ASTM D1876-08(2015)e1 standardu [96], svi arci papira režu su na iste dimenzije - 210 x 70 mm. Dva istovrsna papira sljepljuju se 40 mm po visini, pazeći na smjer toka vlaknaca, kako bi se formirali adhezijski spojevi prikladni za ispitivanje ljuštenja. Za svaku ispitivanu skupinu spojeva pripremaju se uzorci u uzdužnom (MD) i poprečnom smjeru (CD) toka vlaknaca. Postupak sljepljivanja uključuje nanos adheziva kistom na samo jednu papirnu podlogu, sljepljivanje s drugom papirnom podlogom te prešanje i sušenje tako nastalih adhezijskih spojeva (*T-peel panels*). Nakon jednosatnog prešanja pritiskom silom od 3 kPa i ukupnog vremena sušenja od 48 sati, rezanjem dobivenih adhezijskih spojeva na trakice širine 25 mm, dobivaju se uzorci potrebni za provedbu testa ljuštenja (*T-peel test stripes*). Izgled dobivenih uzoraka prikazan je na Slici 3.13. Za svaki smjer toka vlaknaca potrebno je osigurati minimalno deset uzoraka.



Slika 3.13. Shematski prikaz uzorka za provedbu test ljuštenja

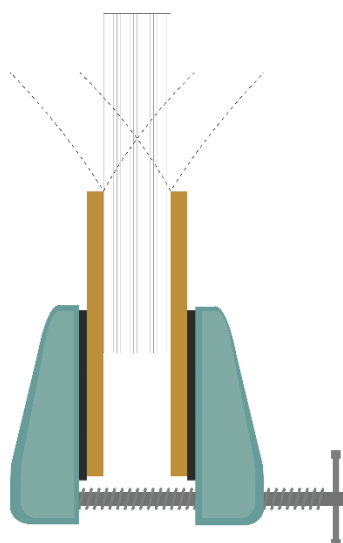
Prilikom izrade svih navedenih uzoraka debljinu nanosa adheziva teško je kontrolirati, zbog ručne aplikacije adheziva kistom, a ujednačenost nanosa i debljina nanosa uvelike ovise o operateru. Stoga, za svaku ispitivanu skupinu uzoraka, priprema se veća količina uzoraka od potrebne (primjerice za test ljuštenja više od 30 uzoraka za svaku ispitivanu skupinu) kako bi se, nakon mjerenja debljine nanosa Enrico Toniolo DGTB001 mikrometrom (Slika P5.14.), izvršila selekcija uzoraka s približno jednakom debljinom za potrebe odabranih istraživanja. Debljina nanosa mjeri se nakon potpunog sušenja adheziva, a izračunava se oduzimanjem

rezultata debljine materijala od rezultata debljine materijala s nanosom adheziva. Izrada i sušenje svih uzoraka odvija se u uvjetima karakterističnim za grafičke doradne proizvodne procese, odnosno pri sobnim temperaturama između 18 °C i 20 °C te 60% do 70% relativne vlažnosti zraka. Svim testiranjima adheziva prethodi sedmodnevno kondicioniranje uzoraka u standardnim uvjetima prema ISO 187:1990 standardu [104], odnosno $50 \pm 2\%$ RH i 23 ± 1 °C.

3.3.1.4. Način i tehnika apliciranja adheziva

Kao što je već spomenuto, svi adhezivi unutar ovog istraživanja apliciraju se ručno – kistom te je kontrola debljine nanosa minimalna. Kako bi se postigla što veća ujednačenost nanosa adheziva te spriječilo sušenje adheziva prije nego se nanese na cijelu predviđenu površinu, adheziv se nanosi kratkim brzim pokretima, a kist je gotovo potpuno okomit u odnosu na adherent. Kako bi se spriječilo pomicanje i destabilizacija adherenta, nanos je potrebno vršiti od sredine prema rubovima. Ukoliko se radi o nanosu adheziva na papir, adhezivi se nanose paralelno na dužu stranicu, a potom se višak adheziva uklanja kratkim pokretima okomitim na prethodni nanos.

Optimalna tehnika lijepljenja pri izradi bešavno uvezanih knjiga ispituje se, analizira i definira u ovoj fazi istraživanja na temelju testova čvrstoće uveza povlačenjem stranica. Pri izradi uzorka koristi se WF_{office}^1 papir, PVAc adheziv i dvije tehnike lijepljenja – lijepljenje nakon mehaničke obrade hrpta uz dodatak knjigoveške gaze (*perfect binding*) i tehnika lepezastog lijepljenja (*double-fan binding*) (Slika 3.14.).



Slika 3.14. Shematski prikaz tehnike lepezastog lijepljenja [3]

3.3.1.5. Jačina pritisne sile i trajanje prešanja

Trajnost lijepljenog spoja uvelike ovisi o osjetljivosti adheziva na puzanje, vremenski ovisnoj deformaciji viskoelastičnih tvari pri konstantnom opterećenju, zbog čega vrijeme prešanja i jačina pritisne sile imaju značajan utjecaj na kvalitetu adhezijskog spoja [105]. Optimalna jačina pritisne sile i optimalno trajanje prešanja definira se na temelju rezultata otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje. Pri izradi uzoraka koriste se dvije vrste papira - WF_{office}^1 i CR_{office} te PVAc adheziv. Ispituje se otpornost adhezijskih spojeva nakon prešanja pritisnom silom od približno 1 kPa, 3 kPa i 5 kPa, u trajanju od 1 sat, 12 sati, 24 sata i 36 sati.

3.3.1.6. Optimalni udio vode u PVAc adhezivu

Prema tehničkim specifikacijama korištenog polivinil-acetatnoga adheziva (Signokol L), moguće je dodati do 5% vode u adheziv kako bi se korigirala njegova viskoznost s obzirom na specifičnost aplikacije. U svrhu proučavanja interakcija između papirnih adherenata (WF_{office}^1 i WF_{office}^2) i PVAc adheziva s 0%, 2,5% ili 5% vode, procjenjuje se slobodna površinska energija uzoraka papirnih adherenata i uzoraka PVAc adheziva, s različitim udjelima vode, metodom određivanja kontaktnog kuta. Za svaku ispitivanu skupinu uzoraka, kontaktni kutovi se određuju na deset mjesta, a ukoliko se radi o određivanju slobodne površinske energije samog papira, mjerenja se vrše s obje strane ispitivanih uzoraka (po pet mjerenja s lica i naličja).

3.3.1.7. Optimalni udio nanočestica u PVAc adhezivu

Optimalni udio SiO_2 i TiO_2 nanočestica (1%, 2% i 3%) pri modifikaciji PVAc adheziva određuje se analizom morfološke strukture tako pripremljenih nanomodificiranih PVAc adheziva, na dvama različitim uzorcima papirnih adherenata (WF_{office}^1 i WF_{office}^2), pretražnom elektronskom mikroskopijom, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom te procjenom slobodne površinske energije metodom određivanja kontaktnih kutova.

3.3.2. Druga faza istraživanja

Nakon definiranja optimalnih tehničko-tehnoloških parametara za formiranje adhezijskih spojeva i izradu bešavno uvezanih knjiga, u drugoj fazi proširena je kemijska i fizikalna karakterizacija papira koji se koriste prilikom provedbe svih testova u preostalim fazama istraživanja - Amber Graphics, Garda Gloss, Munken White, Navigator Universal i

Recy Office. Karakterizacija odabranih papira uključuje određivanje udjela vlage, kalcijeva karbonata, pepela te površinske upojnosti i vlačne čvrstoće ispitivanih papira.

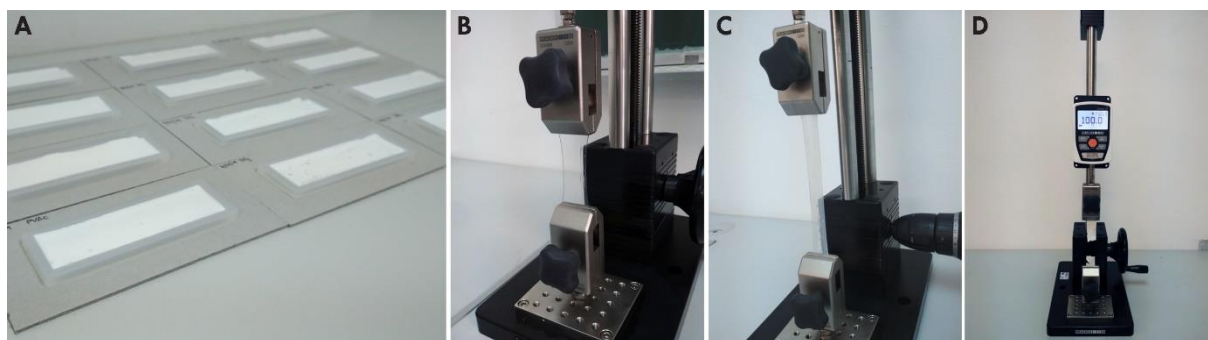
3.3.3. Treća faza istraživanja

Treća faza istraživanja odnosi se na određivanje kvalitete svih skupina bešavno uvezanih knjiga, u svrhu donošenja zaključaka o utjecaju modifikacije PVAc adheziva SiO_2 i TiO_2 nanočesticama na kvalitetu gotovog grafičkog proizvoda. S obzirom na to da se kvaliteta bešavnog uveza očituje u čvrstoći hrpta, kompaktnosti knjižnog bloka, lakoći otvaranja i ponašanju listova papira prilikom otvaranja, provode se mjerne i vizualne analize kvalitete. Određivanje kvalitete započinje provedbom testa čvrstoće uveza povlačenjem stranica knjige, koje osim kvantitativnog mjerenja uključuje i vizualnu klasifikaciju mjesta odvajanja lista papira iz ispitivanog knjižnog bloka. Iako je prema standardu potrebno ispitati samo jednu uveznu jedinicu unutar ispitivanog knjižnog bloka, zbog male debljine hrpta (do 10 mm), u ovom istraživanju ispituju se četiri položaja – na mjestu 10%, 25%, 50% i 90% od ukupnog broja listova papira u knjižnom bloku (5., 13., 25. i 45. uvezna jedinica). Bešavno uvezane knjige u ovom istraživanju uvezane su lepezastom tehnikom lijepljenja, što omogućava prodiranje adheziva među uvezne jedinice, te je potrebno testirati i njihovu otpornost na ljuštenje. Za potrebe vizualne evaluacije, iz svih petnaest različitih ispitivanih skupina uzoraka bešavno uvezanih knjiga, odabire se po jedan reprezentativan uzorak za potrebe fotografiranja. Svi odabrani uzorci knjiga fotografiraju se otvoreni između 74. i 75. stranice. Na razumijevanje i uspješnost vizualne analize fotografiranih otvorenih knjiga uvelike utječe i određivanje faktora krutosti korištenih papira, koji dimenzijom odgovaraju veličini otvorenog knjižnog bloka (330 x 240 mm).

3.3.4. Četvrta faza istraživanja

Modifikacije PVAc adheziva nanočesticama provode se u svrhu poboljšanja određenih svojstava PVAc adheziva. Nažalost, modifikacijom adheziva nije moguće selektivno utjecati na samo jedno željeno svojstvo, primjerice čvrstoću knjižnih blokova, pa se u četvrtoj fazi bilježe promjene i radi usporedba svih ključnih svojstava – prednosti i nedostataka PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva. Ispituje se i uspoređuje elastičnost adheziva, nevidljivost linija lijepljenja, brzina sušenja adheziva, ali i njihova otpornost na promjenu temperature i vlage te UV zračenje.

Modifikacijom PVAc adheziva nanočesticama teoretski se povećava njegova kohezijska čvrstoća, a time i čvrstoća gotovih proizvoda. S obzirom da povećanjem kohezijske čvrstoće najčešće dolazi do smanjenja elastičnosti adheziva [75], potrebno je provjeriti koliko dodatak nanočestica utječe na promjenu elastičnosti PVAc adheziva. Prema ISO 527-3:2018 standardu, [97] vrše se mjerenja za minimalno pet epruveta adheziva unutar svake ispitivane skupine uzorka (Slika 3.15.).



Slika 3.15. Priprema epruveta adheziva (A) i testiranje PVAc (B), nano-SiO₂ PVAc (C) i nano-TiO₂ PVAc adheziva (D)

Nevidljivost linije lijepljenja, prilikom upotrebe PVAc adheziva u doradnoj grafičkoj proizvodnji, ističe se kao jedna od njegovih glavnih prednosti. Promjena u boji, odnosno smanjenje transparentnosti kod nanomodificiranih PVAc adheziva uočava se već prilikom nanosa adheziva, na alatima (kist, staklena čaša, utezi za prešanje) i zaštitnoj opremi (PVC folija). Zbog toga se nakon selekcije uzoraka, s približno jednakom debljinom nanosa određenom mikrometrom, pristupa kolorimetrijskom određivanju boje adheziva u svrhu ispitivanja prikladnosti nanomodificiranih PVAc adheziva za izradu proizvoda s vidljivom linijom lijepljenja.

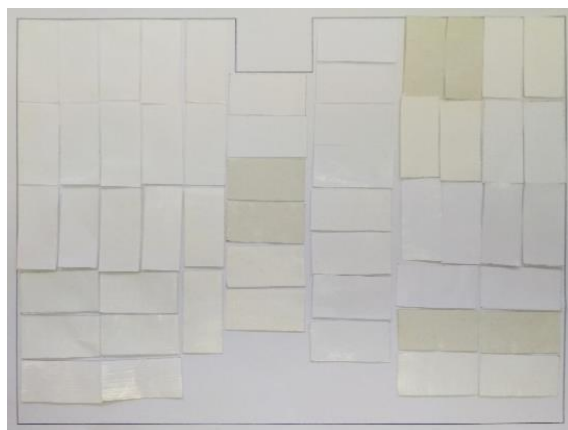
Sporo sušenje PVAc adheziva može biti limitirajući faktor za brzu isporuku personaliziranih grafičkih proizvoda i proizvoda na zahtjev kupca, pa brzina sušenja postaje jedan od ključnih faktora produktivnosti procesa proizvodnje. S obzirom da se analiza brzine sušenja vrši na temelju količine adheziva zaostale na transparentnoj PVAc foliji te da je riječ o adhezivima čija je boja također transparentna, bijela ili eventualno žućkasta, a time nakon sušenja jedva vidljiva golim okom na dnevnom svjetlu, vizualna procjena sušenja uzoraka vrši se pod UV svjetlom u Macbeth Judge II X-Rite uređaju (Slika P5.15.) sa standardiziranom vrstom rasvjete.

Kako bi se ispitala otpornost adhezijskih spojeva na ljuštenje nakon izlaganja uzoraka u uvjetima povišene, odnosno smanjenje temperature i vlage (Slika 3.16.), sve ispitivane skupine uzoraka ponovno se kondicioniraju na standardne uvjete u trajanju od četiri sata. Slijedi provedba testa otpornosti na ljuštenje i izračun postotka smanjenja čvrstoće adhezijskih spojeva uslijed promjene temperature i vlage.



Slika 3.16. Izlaganje uzoraka za provedbu testa ljuštenja na definirane temperaturne uvjete i uvjete vlage u Kottermann klima komori

U svrhu određivanja otpornosti adheziva na UV zračenje, pripremljeni uzorci dimenzija 40 x 20 mm prilagođavaju se zahtjevima i veličini komore (Slika 3.17.), a nakon isteka zadanog vremena slijedi FTIR spektroskopska analiza u svrhu proučavanja nastalih promjena.



Slika 3.17. Priprema uzoraka za izlaganje UV zračenju u Solarbox komori

3.3.5. Peta faza istraživanja

Peta faza istraživanja uključuje uspostavu jednostavne baze podataka temeljene na rezultatima dobivenim u prethodnim fazama istraživanja. Povezivanjem fundamentalnih testova i testova krajnje upotrebe, uspostavom baze podataka, omogućava se brza provjera kompatibilnosti različitih materijala (papira i adheziva), predviđanje kvalitete i postojanosti kvalitete adhezijskih spojeva i gotovih proizvoda. Izračunom koeficijenta varijacije, za sve provedene kvantitativne testove procjene kvalitete, uspostavlja se brojčani okvir vrijednosti kvalitete na temelju kojeg je moguće vrednovati i provjeriti uspješnosti budućih te ponovljivost postojećih istraživanja.

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I RASPRAVA

„Eksperiment je jedini sudac znanstvene istine.“
- Richard P. Feynman

Nakon iscrpnog opisa svih istraživačkih metoda, uređaja i materijala u prethodnom poglavlju, slijedi prikaz rezultata provedenih ispitivanja uz njihovu primijenjenu analizu. S obzirom na veliki broj provedenih ispitivanja, rezultati se uz jednostavnu statističku obradu podataka iznose jasno i sažeto. Ovisno o specifičnostima područja istraživanja, rezultati su potkrijepljeni različitim vizualnim prikazima podataka. Opširniji prikaz dobivenih rezultata nalazi se u Prilogu 4 (P4).

4.1. Selekcija uzoraka mjerenjem debljine nanosa adheziva

Potrebne debljine nanosa adheziva u ovisnosti o vrsti adheziva, korištenim papirnim adherentima i vrsti uzoraka definirane su u Tablici 4.1. i Tablici 4.2. Svi rezultati mjerenja debljine nanosa adheziva, na temelju kojih se vrši definiranje debljine nanosa i selekcija uzoraka, prikazani su u Prilogu 1. (Tablice P4.1. - P4.3.).

Tablica 4.1. Debljina nanosa adheziva (d) na papirnim adherentima za morfološke analize, određivanje kontaktnih kutova i ispitivanje boje adheziva

		\bar{d} [mm]	σ
DEBLJINA NANOSA PVAc ADHEZIVA [mm]	WFU	0,068	0,005
	WFC	0,076	0,003
	CW	0,075	0,008
	WF _{office} ¹	0,062	0,003
	WF _{office} ²	0,062	0,004
	CR _{office}	0,077	0,007
DEBLJINA NANOSA NANO-SiO ₂ PVAc ADHEZIVA [mm]	WFU	0,062	0,008
	WFC	0,068	0,007
	CW	0,074	0,005
	WF _{office} ¹	0,062	0,004
	WF _{office} ²	0,061	0,003
	CR _{office}	0,076	0,006
DEBLJINA NANOSA NANO-TiO ₂ PVAc ADHEZIVA [mm]	WFU	0,066	0,008
	WFC	0,079	0,008
	CW	0,078	0,006
	WF _{office} ¹	0,064	0,005
	WF _{office} ²	0,064	0,007
	CR _{office}	0,070	0,009

Prema vrijednostima prikazanim u Tablici 4.1., za potrebe morfoloških analiza, određivanje kontaktnih kutova i ispitivanja boje adheziva, selektiraju se uzorci s nanosom adheziva od 61 μm do 79 μm .

Tablica 4.2. Debljina nanosa adheziva (d) kod T-spojeva za oba smjera toka vlaknaca (MD/CD) pri provedbi testova ljuštenja

MD smjer		\bar{d} [mm]	σ	CD smjer		\bar{d} [mm]	σ
DEBLJINA NANOSA PVA _c ADHEZIVA [mm]	WFU	0,059	0,033	DEBLJINA NANOSA PVA _c ADHEZIVA [mm]	WFU	0,046	0,019
	WFC	0,085	0,030		WFC	0,071	0,019
	CW	0,068	0,028		CW	0,059	0,013
	WF _{office} ¹	0,058	0,021		WF _{office} ¹	0,044	0,019
	WF _{office} ²	0,055	0,021		WF _{office} ²	0,045	0,014
	CR _{office}	0,067	0,016		CR _{office}	0,055	0,013
DEBLJINA NANOSA NANO-SiO ₂ PVA _c ADHEZIVA [mm]	WFU	0,054	0,025	DEBLJINA NANOSA NANO-SiO ₂ PVA _c ADHEZIVA [mm]	WFU	0,047	0,009
	WFC	0,082	0,038		WFC	0,075	0,023
	CW	0,066	0,044		CW	0,061	0,013
	WF _{office} ¹	0,051	0,023		WF _{office} ¹	0,041	0,017
	WF _{office} ²	0,056	0,026		WF _{office} ²	0,041	0,012
	CR _{office}	0,062	0,024		CR _{office}	0,058	0,012
DEBLJINA NANOSA NANO-TiO ₂ PVA _c ADHEZIVA [mm]	WFU	0,053	0,031	DEBLJINA NANOSA NANO-TiO ₂ PVA _c ADHEZIVA [mm]	WFU	0,042	0,007
	WFC	0,086	0,030		WFC	0,070	0,019
	CW	0,065	0,047		CW	0,060	0,014
	WF _{office} ¹	0,059	0,025		WF _{office} ¹	0,046	0,020
	WF _{office} ²	0,052	0,009		WF _{office} ²	0,047	0,018
	CR _{office}	0,069	0,034		CR _{office}	0,056	0,011

Prema vrijednostima prikazanim u Tablici 4.2., debljina nanosa adheziva u T-spojevima MD smjera treba biti od 51 μm do 86 μm , a T-spojeva CD smjera od 41 μm do 75 μm .

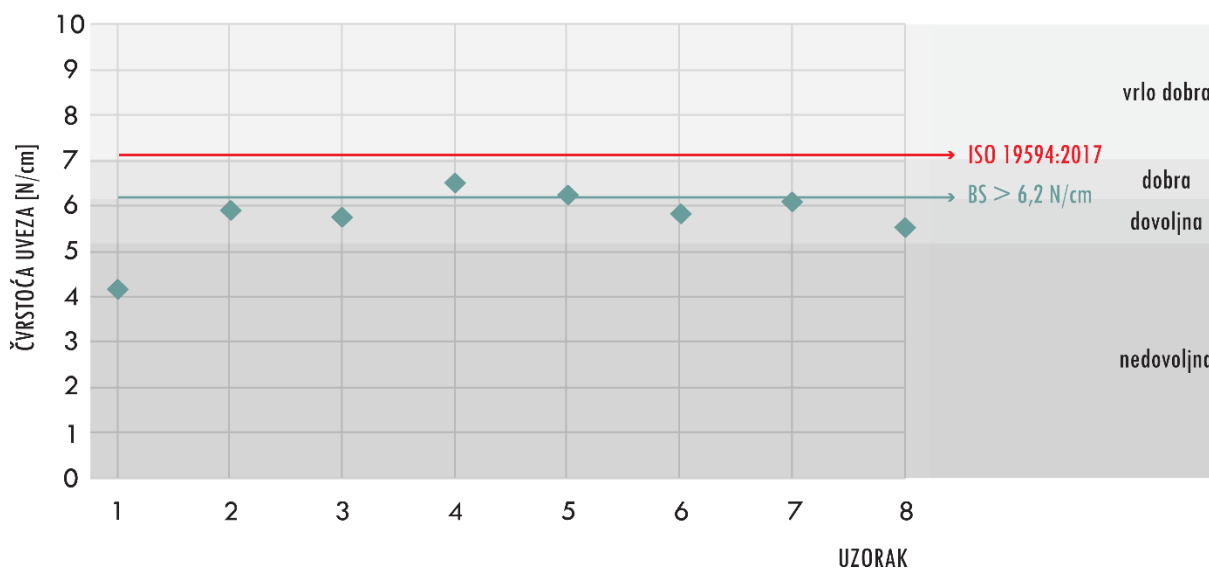
4.2. Utjecaj tehnike lijepljenja na čvrstoću uveza knjige

Rezultati čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjižnih blokova nakon mehaničke obrade hrpta hrapavljenjem, uz dodatak knjigoveške gaze, pokazuju stupanj kvalitete uveza dobre izdržljivosti (Tablica 4.3.). Iako je ukupna srednja vrijednosti čvrstoće uveza za svih osam ispitivanih knjižnih blokova veća od 6,2 N/cm, potrebno je analizirati i pojedinačne srednje vrijednosti svakog ispitivanog knjižnog bloka te srednje vrijednosti s obzirom na položaj ispitivane uvezne jedinice (Tablica P4.4.).

Tablica 4.3. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}^1 knjižne blokove nakon hrapavljenja hrpta

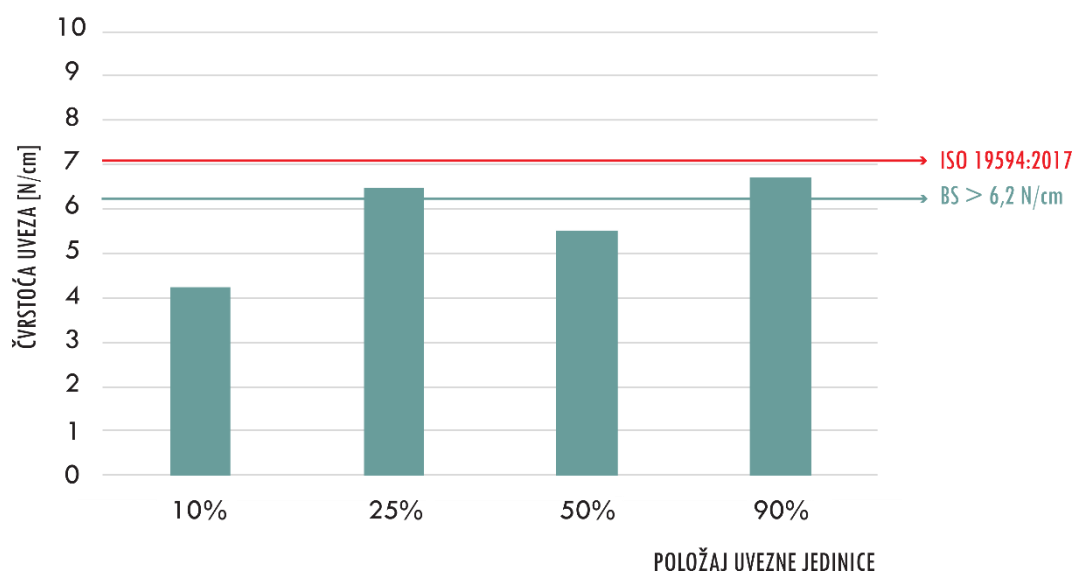
		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]							
WF _{office} ¹ + PVA _c (hrapavljenje)	UZORAK	10%		25%		50%		90%	
	1	3,976	A	3,146	A	3,220	A	6,268	B
	2	3,561	A	5,317	A	11,244	D	8,854	C
	3	5,902	A	5,098	A	5,780	A	6,244	A
	4	7,805	B	8,805	B	5,951	A	3,561	A
	5	2,439	A	8,244	B	3,805	A	10,537	C
	6	2,073	A	8,049	C	8,927	C	4,268	A
	7	3,829	A	5,854	B	7,341	A	7,341	B
	8	9,390	D	7,341	A	3,732	A	9,585	D
	\overline{BS}	6,188							
	σ	2,460							
	BS	> 6,2 N/cm							
	QL_{BS}	dobra izdržljivost							
	CV	0,398							
	QL_{CV}	nedovoljna postojanost							

Rezultati ispitivanja pokazuju da samo tri ispitivana knjižna bloka ostvaruju dobru, četiri dovoljnu, a jedan nedovoljnu izdržljivost (Slika 4.1.).



Slika 4.1. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih knjižnih blokova i usporedba s ukupnom srednjom vrijednosti (> 6,2 N/cm) te ISO 19594:2017 stupnjevima kvalitete uveza s obzirom na čvrstoću uveza

Čvrstoća uveza s obzirom na položaj ispitivane uvezne jedinice pokazuje da 13. i 45. stranica (25% i 90%) imaju dobru izdržljivost, dok 5. (10%) ima nedovoljnu, a 25. (50%) dovoljnu izdržljivost.

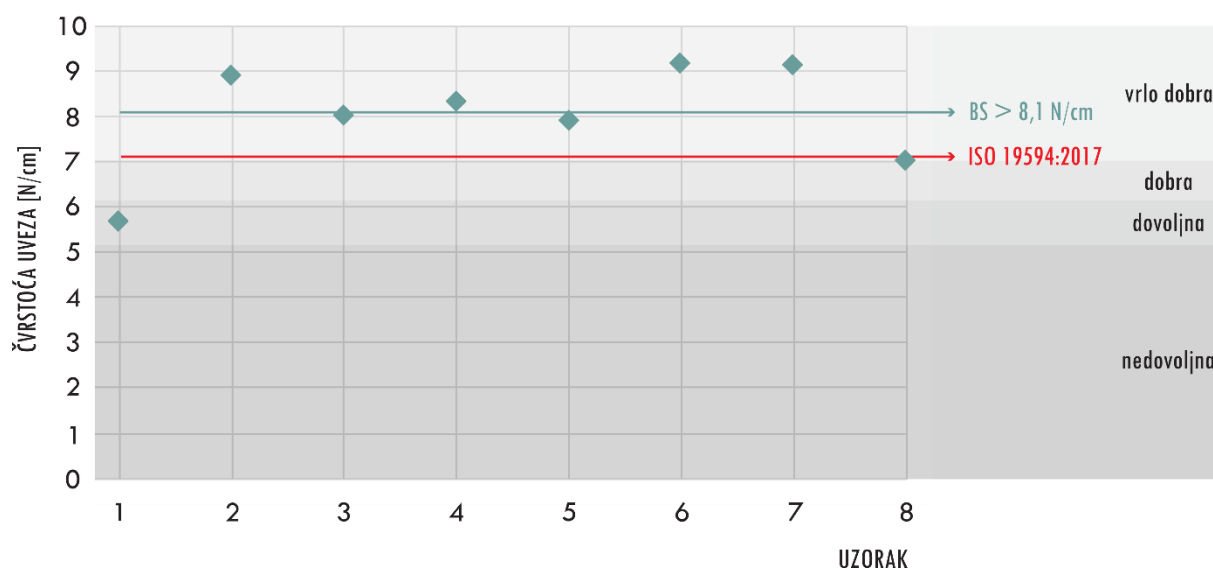


Slika 4.2. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u knjižnom bloku i usporedba s ukupnom srednjom vrijednosti ($> 6,2 \text{ N/cm}$) te ISO 19594:2017 standardom za vrlo dobru izdržljivost

Rezultati čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjižnih blokova lepezastim lijepljenjem pokazuju stupanj kvalitete uveza vrlo dobre izdržljivosti (Tablica 4.4.). Ukupna srednja vrijednost svih osam ispitivanih knjižnih blokova veća je od $8,1 \text{ N/cm}$. Promatrajući pojedinačne srednje vrijednosti čvrstoće uveza svih ispitivanih knjižnih blokova te srednje vrijednosti s obzirom na položaj ispitivane uvezene jedinice (Tablica P4.5.), primjećuje se veća postojanost kvalitete uveza u odnosu na bešavno uvezane knjižne blokove nakon mehaničke obrade hrpta.

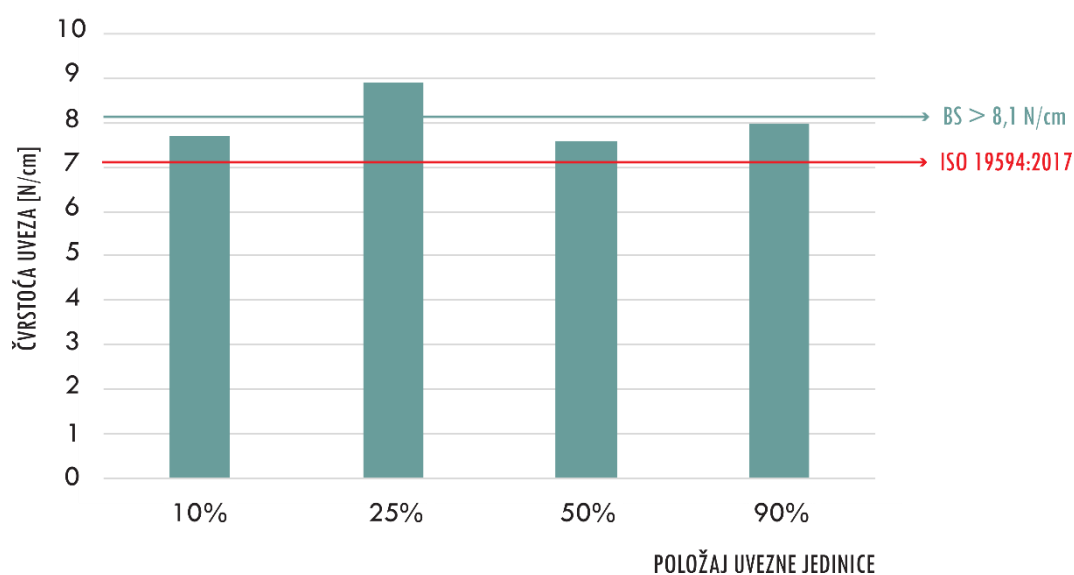
Tablica 4.4. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}^1 knjižne blokove tehnikom lepezastog lijepljenja

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]							
WF _{office} ¹ + PVAc (lepezasto)	UZORAK	10%		25%		50%		90%	
	1	3,958	A	9,042	A	4,083	A	15,667	D
	2	9,292	A	9,562	A	8,896	A	7,937	B
	3	5,646	A	9,437	A	15,271	D	9,042	C
	4	9,646	A	6,417	A	8,917	B	10,125	D
	5	7,104	C	8,958	C	7,620	A	14,875	D
	6	9,333	A	9,312	B	8,875	A	18,208	D
	7	8,708	A	9,167	A	9,562	A	9,062	C
	8	7,937	A	9,208	A	5,187	A	5,792	C
	\overline{BS}	8,063							
	σ	1,701							
	BS	$> 8,1 \text{ N/cm}$							
	QL_{BS}	vrlo dobra izdržljivost							
	CV	0,211							
	QL_{CV}	nedovoljna postojanost							



Slika 4.3. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih knjižnih blokova i usporedba s ukupnom srednjom vrijednosti ($> 8,1$ N/cm) te ISO 19594:2017 stupnjevima kvalitete uveza s obzirom na čvrstoću uveza

Rezultati ispitivanja pokazuju da gotovo svi knjižni blokovi ostvaruju vrlo dobru, odnosno da samo jedan pokazuje dovoljnu izdržljivost (Slika 4.3.). Čvrstoća uveza s obzirom na položaj ispitivane uvezne jedinice (Slika 4.4.) u svim ispitivanim položajima pokazuje vrlo dobru izdržljivost, neovisno o tome radi li se o početnom, središnjem ili završnom dijelu knjižnog bloka. Vrlo dobra izdržljivost, neovisno o položaju uvezne jedinice, govori o ujednačenosti nanosa adheziva na hrptu knjižnog bloka tehnikom lepezastog lijepljenja u usporedbi s tehnikom lijepljenja nakon mehaničke obrade hrpta.



Slika 4.4. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u knjižnom bloku i usporedba s ukupnom srednjom vrijednosti ($> 8,1$ N/cm) te ISO 19594:2017 standardom za vrlo dobru izdržljivost

S obzirom na dobivene rezultate evidentno je kako tehnika lepezastog lijepljenja daje znatno bolje i ujednačenije rezultate čvrstoće uveza. Lepezastim lijepljenjem čvrstoća knjižnog bloka povećala se za nešto više od 30%. U obzir treba uzeti i vrijednost koeficijenta varijacije, koji uz srednje vrijednosti čvrstoće uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice, govori o ujednačenosti nanosa adheziva na svim dijelovima hrpta - kompaktnosti knjižnog bloka i postojanosti kvalitete uveza gotovih proizvoda. Prema ISO 19594:2017 standardu koeficijent varijacije za obje tehnike lijepljenja pripada skupini bešavno uvezanih knjiga nedovoljne postojanosti ($> 0,20$), ali je kod tehnike lepezastog lijepljenja znatno manji, za 53,01%. Vizualnom evaluacijom svake pojedinačno istrgnute uvezne jedinice klasificira se mjesto prekida veze i dodjeljuju se pripadajuće oznake (A, B, C ili D), koje su pridružene rezultatima u Tablici 4.3. i Tablici 4.4. Kod obje tehnike lijepljenja listovi papira najčešće su izvučeni potpuno bez vidljivih oštećenja (A), uslijed popuštanja kohezijskih veza u samom filmu adheziva. Nekoliko listova (hrapavljenje – 5, lepezasto - 3) pokazuje značajniju penetraciju adheziva (D), te njihove vrijednosti čvrstoće ne ulaze u izračun čvrstoće uveza ili koeficijenta varijacije. Kod obje tehnike lijepljenja ispitivani listovi papira ponekad su grubo izvučeni paralelno s linijom veza (B), uslijed popuštanja adhezijskih sila između adheziva i papira (hrapavljenje - 3, lepezasto - 6), ali i izvučeni s vidljivim oštećenjima koje se protežu do linije veza (C), uslijed prevelikih adhezijskih sila između adheziva i papira u odnosu na kohezijske sile u papiru (hrapavljenje - 5, lepezasto - 4).

S obzirom na provedeno istraživanje o utjecaju tehnike lijepljenja na čvrstoću uveza, prilikom evaluacije utjecaja modifikacije PVAc adheziva nanočesticama na kvalitetu gotovog proizvoda, upotrebljava se tehnika lepezastog lijepljenja.

4.3. Utjecaj jačine pritisne sile i vremena prešanja na čvrstoću adhezijskog spoja

Optimalna jačina pritisne sile za formiranje adhezijskih spojeva ispituje se za pritisnu silu od 1 kPa, 3 kPa i 5 kPa provedbom testova ljuštenja. Dobiveni rezultati, za dvije vrste papirnih adherenata (WF_{office}^1 , CW_{office}) i oba smjera toka vlakanaca, prikazani su u Tablici 4.5. i Tablici 4.6. Opširniji prikaz rezultata nalazi se u Prilogu 1 (Tablice P4.6. – P4.11.).

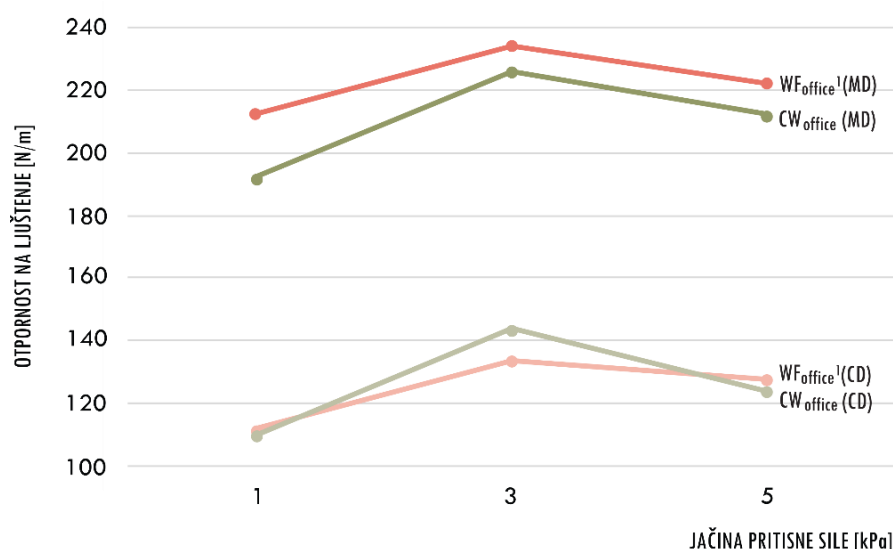
Tablica 4.5. Otpornost (P_r) WF_{office}^1 T-spojeva na ljuštenje pri pritisnoj sili od 1 kPa, 3 kPa i 5 kPa

T-SPOJ $WF_{office}^1 + PVAc$								
$\approx 1 \text{ kPa}$	$P_r \text{ (MD)}$ [N/m]	$P_r \text{ (CD)}$ [N/m]	$\approx 3 \text{ kPa}$	$P_r \text{ (MD)}$ [N/m]	$P_r \text{ (CD)}$ [N/m]	$\approx 5 \text{ kPa}$	$P_r \text{ (MD)}$ [N/m]	$P_r \text{ (CD)}$ [N/m]
\bar{P}_r	212	112	\bar{P}_r	234	134	\bar{P}_r	222	128
σ	41,14	18,33	σ	42,00	20,10	σ	41,42	27,13

Tablica 4.6. Otpornost (P_r) CW_{office} T-spojeva na ljuštenje pri pritisknoj sili od 1 kPa, 3 kPa i 5 kPa

T-SPOJ CW_{office} + PVA _c								
$\approx 1 \text{ kPa}$	$P_r \text{ (MD)}$ [N/m]	$P_r \text{ (CD)}$ [N/m]	$\approx 3 \text{ kPa}$	$P_r \text{ (MD)}$ [N/m]	$P_r \text{ (CD)}$ [N/m]	$\approx 5 \text{ kPa}$	$P_r \text{ (MD)}$ [N/m]	$P_r \text{ (CD)}$ [N/m]
\bar{P}_r	192	110	\bar{P}_r	226	144	\bar{P}_r	212	124
σ	31,24	20,49	σ	18,00	12,00	σ	37,09	21,54

Na Slici 4.5. prikazana je usporedba dobivenih vrijednosti otpornosti ispitivanih T-spojeva na ljuštenje. Najveću otpornost na ljuštenje postižu T-spojevi s uzdužnim smjerom (MD) toka vlaknaca, pri jačini pritiskne sile od 3 kPa, za obje ispitivane vrste papirnih adhirenata. T-spojevi poprečnog smjera (CD) toka vlaknaca također pokazuju najveću otpornost pri pritisknoj sili od 3 kPa. Smanjenjem pritiskne sile, na 1 kPa, smanjuje se i otpornost ispitivanih spojeva na ljuštenje za 10,38% – 30,91%. Povećanje pritiskne sile, na 5 kPa, također uzrokuje smanjenje otpornosti ispitivanih spojeva na ljuštenje za 5,40% – 16,13%.



Slika 4.5. Usporedba otpornosti na ljuštenje ispitivanih T-spojeva (MD/CD) u ovisnosti o jačini pritiskne sile

Pri optimalnoj jačini pritiskne sile od 3 kPa ispituje se i optimalno vrijeme prešanja za formiranje adhezijskih spojeva, u trajanju od 1 h, 12 h, 24 h i 36 h. Dobiveni rezultati za dvije vrste papirnih adhirenata (WF_{office}^1 , CW_{office}) i oba smjera toka vlaknaca, prikazani su u Tablici 4.7. i Tablici 4.8. Opširniji prikaz rezultata nalazi se u Prilogu 1 (Tablice P4.12. – P4.19.).

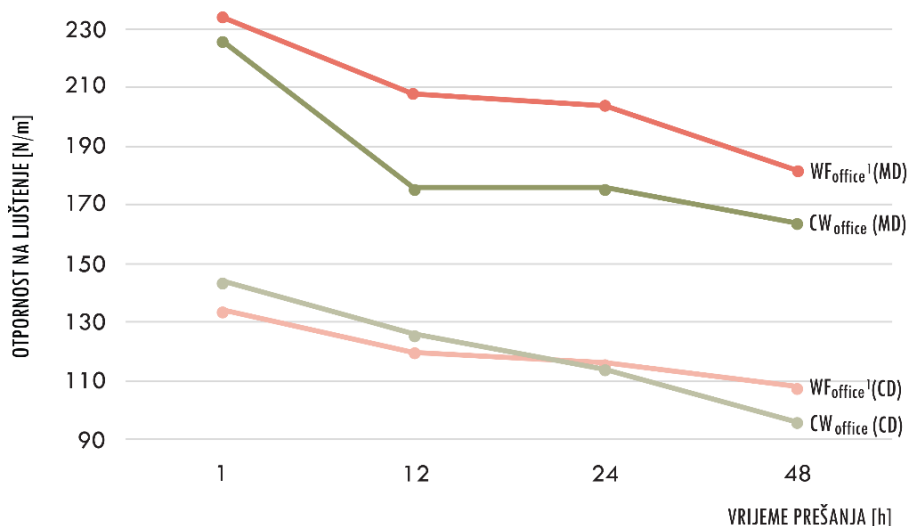
Tablica 4.7. Otpornost (P_r) WF_{office}^1 T-spojeva na ljuštenje pri 1 h, 12 h, 24 h i 36 h prešanja

T-SPOJ $WF_{office}^1 + PVAc$											
1 h	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	12 h	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	24 h	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	36 h	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
\bar{P}_r	234	134	\bar{P}_r	208	120	\bar{P}_r	204	116	\bar{P}_r	182	108
σ	42,00	20,10	σ	36,00	17,89	σ	36,66	21,54	σ	34,00	24,00

Tablica 4.8. Otpornost (P_r) CW_{office} T-spojeva na ljuštenje pri 1 h, 12 h, 24 h i 36 h prešanja

T-SPOJ $CW_{office} + PVAc$											
1 h	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	12 h	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	24 h	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	36 h	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
\bar{P}_r	226	144	\bar{P}_r	176	126	\bar{P}_r	176	114	\bar{P}_r	164	96
σ	18,00	12,00	σ	56,06	22,00	σ	24,98	23,75	σ	28,00	14,97

Na Slici 4.6. prikazana je usporedba dobivenih vrijednosti otpornosti ispitivanih T-spojeva na ljuštenje. Najveću otpornost na ljuštenje postižu T-spojevi uzdužnog smjera (MD) toka vlaknaca, pri djelovanju pritiskne sile u trajanju od 1 h, za obje ispitivane vrste papirnih adhirenata. T-spojevi poprečnog smjera (CD) toka vlaknaca također pokazuju najveću otpornost pri djelovanju pritiskne sile u trajanju od 1 h. Produljenjem vremena prešanja smanjuje se otpornost ispitivanih spojeva na ljuštenje za 11,67% – 50,00%, ovisno o vrsti papirnih adhirenata i trajanju produljenja vremena prešanja.



Slika 4.6. Usporedba otpornosti na ljuštenje ispitivanih T-spojeva (MD/CD) u ovisnosti o vremenu prešanja

S obzirom na provedena istraživanja o utjecaju jačine prešanja i vremena prešanja na čvrstoću adhezijskih spojeva, optimalna jačina prešanja od 3 kPa, u trajanju jednog sata, upotrebljava se

za izradu svih T-spojeva potrebnih za provedbu ispitivanja utjecaja modifikacije PVAc adheziva nanočesticama na čvrstoću adhezijskih spojeva.

4.4. Određivanje optimalnog udjela vode u PVAc adhezivu

U svrhu procjene slobodne površinske energije uzoraka papirnih adherenata i uzoraka PVAc adheziva s različitim udjelom vode, prikazani su rezultati mjerenja kontaktnih kutova testnih tekućina na površini uzoraka (Tablica 4.9.). Slobodna površinska energija uzoraka prikazana je u Tablici 4.10., zajedno s definiranim udjelom polarne i disperzijske komponente slobodne površinske energije. Opširniji prikaz rezultata za svako pojedinačno mjerenje kontaktnog kuta nalazi se u Prilogu 1 (Tablice P4.20. – P4.24.).

Tablica 4.9. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na uzorcima papirnih adherenata (WF_{office}^1 , WF_{office}^2) i uzorcima PVAc adheziva s 0%, 2,5% i 5% vode

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
WF_{office}^1	$\bar{\theta}$	110,94	44,04	89,00
	σ	2,36	3,28	2,77
WF_{office}^2	$\bar{\theta}$	112,16	42,55	94,29
	σ	5,56	4,68	4,10
PVAc (0% vode)	$\bar{\theta}$	83,61	39,48	72,28
	σ	4,21	4,83	1,04
PVAc (2,5% vode)	$\bar{\theta}$	86,51	37,66	68,52
	σ	8,12	1,30	5,21
PVAc (5% vode)	$\bar{\theta}$	77,21	40,95	75,25
	σ	4,39	3,91	2,06

Određivanjem kontaktnih kutova testnih tekućina na ispitivanim uzorcima određuje se kut močenja odabrane čvrste površine uzorka papirnih adherenata i uzoraka adheziva polarnom (voda), ne polarnom (dijodometan) ili blago disperznom testnom tekućinom (glicerol). Ukoliko je kontaktni kut veći od 90° močenje je teško ostvarivo, a adhezijske sile između testne tekućine i ispitivanog uzorka znatno slabije u odnosu na kohezijske sile unutar tekućine. Kontaktni kut manji od 90° označava mogućnost močenja ispitivanog uzorka testnom tekućinom, a što je manji, močenje površine i razlijevanje testne tekućine je potpunije [106]. S obzirom da je kontaktni kut vode na svim ispitivanim papirnim adherentima veći od 110°, a kontaktni kut dijodometana manji od 45°, zaključuje se da ispitivani papirni uzorci imaju hidrofobnu površinu. Kontaktni kut vode na uzorcima adheziva nešto je manji od 90° te se time potvrđuje hidrofilan karakter PVAc adheziva. Povećanjem udjela vode u PVAc adhezivu smanjuje se kut močenja vode i povećava kut močenja dijodometanom što znači da se povećava hidrofilnost adheziva.

Tablica 4.10. Slobodne površinske energije (γ), disperzijske komponente (γ^d), polarne komponente (γ^p) i disperzijski indeks (x^d) papirnih aderenata (WF_{office}^1 , WF_{office}^2) i PVAc adheziva s 0%, 2,5% i 5% vode (OWRK)

	γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]	x^d (γ^d/γ) [%]
WF_{office}^1	37,32	36,77	0,55	98,53
WF_{office}^2	36,83	36,02	0,81	97,8
PVAc (0% vode)	39,12	36,87	2,25	94,25
PVAc (2,5% vode)	39,12	36,87	2,25	94,25
PVAc (5% vode)	37,95	33,67	4,27	88,72

Adhezija će biti spontana jedino ukoliko je slobodna površinska energija papirnog adherenta veća od slobodne površinske energije adheziva [55]. Na temelju izračunatih vrijednosti slobodne površinske energije papirni adherenti imaju malu slobodnu površinsku energiju (≈ 37 mJ/m²), a površinska energija PVAc adheziva nešto je veća. Usporedbom disperzijskih i polarnih komponenti uzoraka papirnih aderenata i PVAc adheziva moguće je predvidjeti uspješnost adhezije između odabranog papirnog adherenta i adheziva. Više interakcija među fazama moguće je ostvariti ukoliko je omjer disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije ispitivanih faza što sličniji, a veći broj interakcija utječe na smanjenje međupovršinske energije [68]. Povećanjem udjela vode u PVAc adhezivu udio polarne faze u adhezivu se povećava, a time i smanjuje broj mogućih interakcija među ispitivanim fazama. Na temelju slobodne površinske energije izračunavaju se osnovni parametri adhezije (međupovršinska energija, rad adhezije i koeficijent močenja) prikazani u Tablici 4.11.

Tablica 4.11. Parametri adhezije – međupovršinska energija (γ_{12}), rad adhezije (W_{12}) i koeficijent močenja (S_{12}) između odabranih papirnih aderenata i PVAc adheziva s različitim udjelom vode

	γ_{12} [mJ/m ²]	W_{12} [mJ/m ²]	S_{12} [mJ/m ²]
WF_{office}^1 + PVAc (0% vode)	0,58	75,86	-2,38
WF_{office}^1 + PVAc (2,5% vode)	0,58	75,86	-2,38
WF_{office}^1 + PVAc (5% vode)	1,83	73,44	-2,46
WF_{office}^2 + PVAc (0% vode)	0,36	75,59	-2,65
WF_{office}^2 + PVAc (2,5% vode)	0,36	75,59	-2,65
WF_{office}^2 + PVAc (5% vode)	1,41	73,37	-2,53

S obzirom da se optimalna adhezija ostvaruje u trenutku postizanja minimalne međupovršinske energije, maksimalnog rada adhezije i pozitivnog koeficijenta močenja, prikazani rezultati upućuju na optimalni udio vode u PVAc adhezivu, od 0% do 2,5%. Dodatkom manje količine vode ne dolazi do značajnijih promjena slobodne površinske energije ispitivanih uzoraka, a time ni do promjene u osnovnim parametrima uspješnosti adhezije, pa se korekcija viskoziteta PVAc adheziva može vršiti dodatkom do 2,5% vode. Ipak, prilikom provedbe istraživanja o utjecaju modifikacije PVAc adheziva nanočesticama, odlučeno je da se voda ne dodaje zbog strogo kontroliranih uvjeta skladištenja korištenog PVAc adheziva i njegovu primjenu u standardiziranim proizvodnim uvjetima, čime je korekcija viskoziteta nepotrebna.

4.5. Određivanje optimalnog udjela nanočestica u PVAc adhezivu

U svrhu određivanja optimalnog udjela SiO_2 ili TiO_2 nanočestica u PVAc adhezivu mjere se kontaktni kutovi testnih tekućina na površini papir-adheziv uzoraka, a kontaktni kutovi testnih tekućina na papirnim adherentima već su određeni pri mjerenju optimalnog udjela vode u PVAc adhezivu (Tablica 4.9.). Lista svih ispitivanih uzoraka, zajedno s pripadajućim oznakama korištenim u ovom istraživanju, nalazi se u Tablici 4.12. Rezultati mjerenja kontaktnih kutova prikazani su u Tablici 4.13. Opširniji prikaz rezultata za svako pojedinačno mjerenje kontaktnog kuta nalazi se u Prilogu 1 (Tablice P4.25. – P4.38.).

Tablica 4.12. Lista ispitivanih papir-adheziv uzoraka s pripadajućim oznakama

PAPIR-ADHEZIV UZORAK	OZNAKA	OPIS
	P_00/A	$\text{WF}_{\text{office}}^1 + \text{PVAc}$
	P_1S/A	$\text{WF}_{\text{office}}^1 + (\text{PVAc} + 1\% \text{ SiO}_2)$
	P_2S/A	$\text{WF}_{\text{office}}^1 + (\text{PVAc} + 2\% \text{ SiO}_2)$
	P_3S/A	$\text{WF}_{\text{office}}^1 + (\text{PVAc} + 3\% \text{ SiO}_2)$
	P_1T/A	$\text{WF}_{\text{office}}^1 + (\text{PVAc} + 1\% \text{ TiO}_2)$
	P_2T/A	$\text{WF}_{\text{office}}^1 + (\text{PVAc} + 2\% \text{ TiO}_2)$
	P_3T/A	$\text{WF}_{\text{office}}^1 + (\text{PVAc} + 3\% \text{ TiO}_2)$
	P_00/B	$\text{WF}_{\text{office}}^2 + \text{PVAc}$
	P_1S/B	$\text{WF}_{\text{office}}^2 + (\text{PVAc} + 1\% \text{ SiO}_2)$
	P_2S/B	$\text{WF}_{\text{office}}^2 + (\text{PVAc} + 2\% \text{ SiO}_2)$
	P_3S/B	$\text{WF}_{\text{office}}^2 + (\text{PVAc} + 3\% \text{ SiO}_2)$
	P_1T/B	$\text{WF}_{\text{office}}^2 + (\text{PVAc} + 1\% \text{ TiO}_2)$
	P_2T/B	$\text{WF}_{\text{office}}^2 + (\text{PVAc} + 2\% \text{ TiO}_2)$
	P_3T/B	$\text{WF}_{\text{office}}^2 + (\text{PVAc} + 3\% \text{ TiO}_2)$

Tablica 4.13. Izmjereni kontakti kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_00/A, P_1S/A, P_2S/A, P_3S/A, P_1T/A, P_2T/A, P_3T/A, P_00/B, P_1S/B, P_2S/B, P_3S/B, P_1T/B, P_2T/B, P_3T/B)

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_00/A	$\bar{\theta}$	41,90	34,51	64,18
	σ	1,55	2,05	2,37
P_1S/A	$\bar{\theta}$	61,41	38,05	64,43
	σ	4,05	0,66	2,79
P_2S/A	$\bar{\theta}$	61,05	38,02	60,33
	σ	0,77	1,06	1,29
P_3S/A	$\bar{\theta}$	50,02	36,53	61,64
	σ	1,38	1,41	2,19
P_1T/A	$\bar{\theta}$	59,56	35,14	57,09
	σ	2,10	1,47	2,42
P_2T/A	$\bar{\theta}$	55,53	35,75	64,52
	σ	1,55	2,06	3,02
P_3T/A	$\bar{\theta}$	57,26	36,62	65,45
	σ	2,14	2,12	3,11
P_00/B	$\bar{\theta}$	81,85	41,79	68,80
	σ	5,94	3,24	3,20
P_1S/B	$\bar{\theta}$	70,40	35,40	70,48
	σ	4,67	2,93	4,48
P_2S/B	$\bar{\theta}$	77,76	39,23	65,50
	σ	5,38	1,76	2,78
P_3S/B	$\bar{\theta}$	75,27	37,68	63,16
	σ	5,37	2,92	2,57
P_1T/B	$\bar{\theta}$	72,23	34,41	67,57
	σ	6,60	2,25	3,95
P_2T/B	$\bar{\theta}$	56,59	35,25	63,57
	σ	3,15	2,34	3,34
P_3T/B	$\bar{\theta}$	66,88	37,16	59,85
	σ	5,73	2,67	3,91

Papir-adheziv uzorci pokazuju hidrofilan karakter s obzirom na kontakti kut vode manji od 90°. P_00/A uzorak je znatno hidrofilnijeg karaktera u odnosu na P_00/B uzorak, a dodatak nanočestica utječe na smanjenje ili povećanje hidrofilnosti, ovisno o vrsti papirnog adherenta te vrsti i udjelu nanočestica. Kod A papirnih adherenata dodatak nanočestica smanjuje hidrofilnost papir-adheziv uzorka prilikom dodatka 1% SiO₂ ili TiO₂ nanočestica. Daljnjim povećanjem udjela nanočestica (2% ili 3%) hidrofilnost im se ponovno povećava. Kod B papirnih adherenata dodatak nanočestica povećava hidrofilnost papir-adheziv uzorka prilikom dodatka 1% SiO₂ ili TiO₂ nanočestica. Daljnjim povećanjem udjela nanočestica (2% ili 3%) hidrofilnost im se ponovno smanjuje, osim kod P_2T/B uzorka koji je najhidrofilniji uzorak u B skupini papir-adheziv uzoraka.

Iz prikazanih kontaktnih kutova izračunava se slobodna površinska energija uzoraka, disperzijska i polarna komponenta slobodne površinske energije te disperzijski i polarni indeks, koji su prikazani u Tablici 4.14. Na temelju prikazanih disperzijskih i polarnih indeksa, svih papir-adheziv uzoraka, evidentno je da je disperzijska komponenta imala najveći doprinos u ukupnoj slobodnoj površinskoj energiji. Polarna komponenta bila je najveća kod uzorka P_00/A (39,1%), dok se kod ostalih uzoraka kretala između 5,85% – 28,45%. Pored toga, svi papir A-adheziv uzorci imali su viši polarni indeks od papir B-adheziv uzoraka. S obzirom na hidrofobnu površinu obiju vrsta korištenih papirnih adherentata, uspješnija adhezija očekuje se između B papirnog adherenta i PVAc ili nanomodificiranih PVAc adheziva u usporedbi s A papirnim adherentom i tim istim adhezivima.

Tablica 4.14. Slobodne površinske energije (γ), disperzijska komponenta (γ^d), polarna komponenta (γ^p), disperzijski indeks (x^d) i polarni indeks (x^p) papir-adheziv uzoraka (OWRK)

	γ [mJ/m ²]	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]	x^d (γ^d/γ)[%]	x^p (γ^p/γ)[%]
P_00/A	51,97	31,65	20,32	60,90	39,10
P_1S/A	45,02	34,19	10,83	75,94	24,06
P_2S/A	46,38	35,28	11,11	76,07	23,93
P_3S/A	49,65	33,11	16,54	66,69	33,31
P_1T/A	48,39	36,94	11,44	76,34	23,66
P_2T/A	47,14	33,73	13,41	71,55	28,45
P_3T/A	46,22	33,64	12,60	72,74	27,26
P_00/B	39,47	36,49	2,98	92,45	7,55
P_1S/B	41,01	38,61	2,39	94,15	5,85
P_2S/B	41,54	37,49	4,05	90,25	9,75
P_3S/B	42,95	38,16	4,78	88,85	11,15
P_1T/B	42,78	37,31	5,47	87,21	12,79
P_2T/B	47,21	34,41	12,80	72,89	27,11
P_3T/B	45,37	37,16	8,20	81,90	18,10

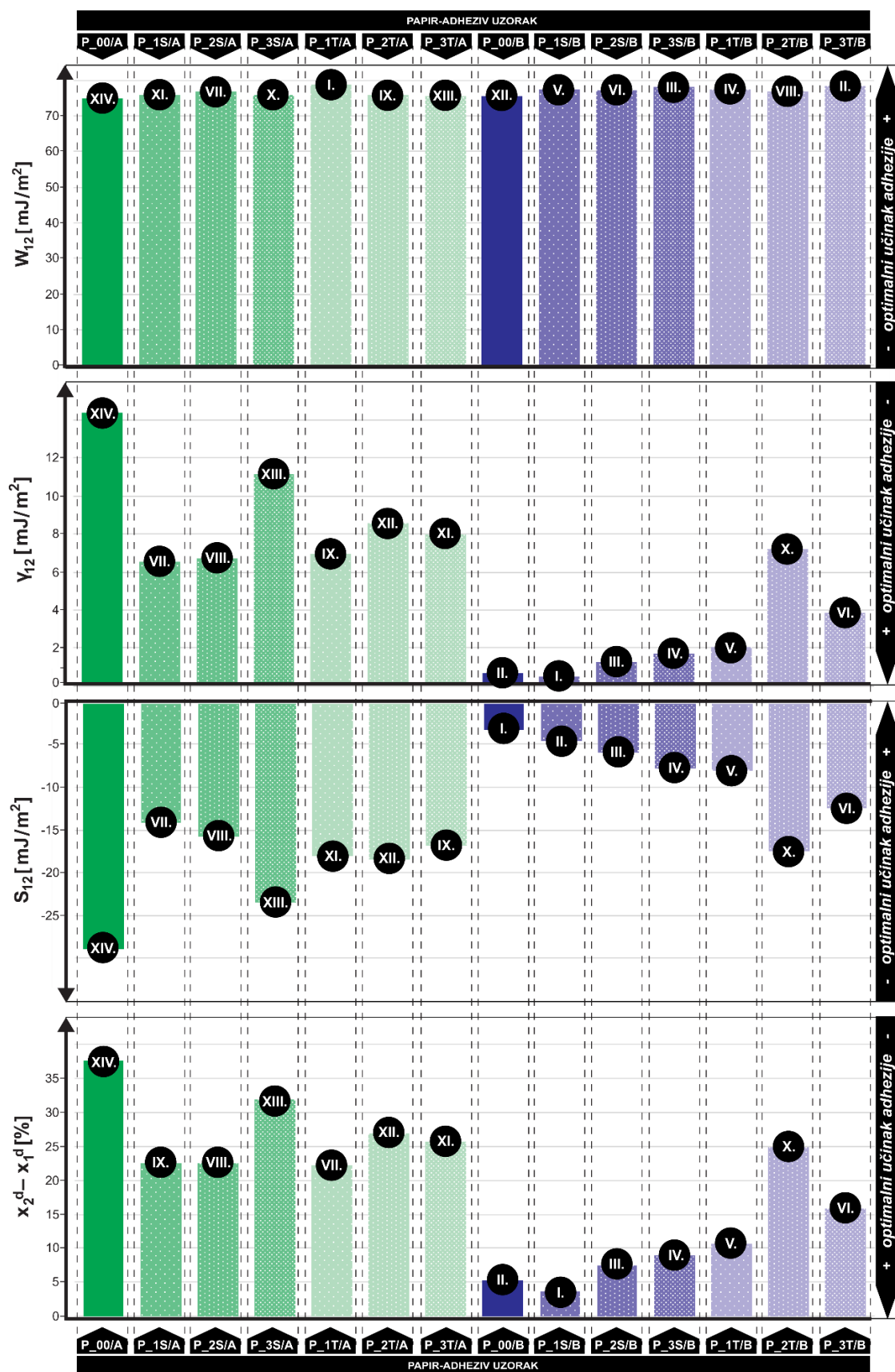
Osnovni parametri adhezije izračunavaju se na temelju dobivenih vrijednosti slobodne površinske energije, a prikazani su u Tablici 4.15. Uz međupovršinsku energiju, rad adhezije i

koeficijent močenja, izračunava se i razlika između disperzijskih indeksa papirnih adherenata i papir-adheziv uzoraka.

Tablica 4.15. Parametri adhezije – međupovršinska energija (γ_{12}), rad adhezije (W_{12}), koeficijent močenja (S_{12}) i razlika između disperzijskih indeksa papirnih adherenata i papir-adheziv uzoraka ($x_2^d - x_1^d$)

	γ_{12} [mJ/m ²]	W_{12} [mJ/m ²]	S_{12} [mJ/m ²]	$x_2^d - x_1^d$ [%]
P_00/A	14,38	79,91	-29,03	37,63
P_1S/A	6,55	75,79	-14,25	22,58
P_2S/A	6,72	76,98	-15,78	22,46
P_3S/A	11,15	75,82	-23,48	31,84
P_1T/A	6,98	78,73	-18,05	22,19
P_2T/A	8,59	75,87	-18,41	26,97
P_3T/A	7,96	75,58	-16,86	25,79
P_00/B	0,68	76,62	-3,32	5,35
P_1S/B	0,47	77,37	-4,65	3,65
P_2S/B	1,25	77,12	-5,96	7,55
P_3S/B	1,70	78,09	-7,82	8,95
P_1T/B	2,08	77,53	-8,03	10,59
P_2T/B	7,19	76,85	-17,57	24,91
P_3T/B	3,87	78,33	-12,41	15,90

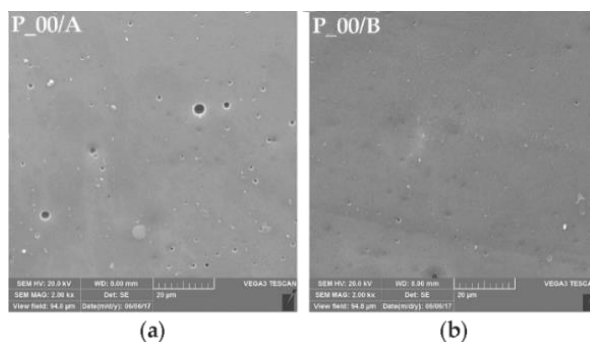
Slika 4.7. grafički prikazuje uspješnost adhezije temeljene na rezultatima parametara adhezije. Na slici je svakom od četrnaest papir-adheziv uzoraka pridružena brojka kojom se označava rang uspješnosti adhezije prema odabranom parametru adhezije. Identičan poredak vidljiv je za tri parametra adhezije (međupovršinska energija, koeficijent močenja, razlika disperzijskih indeksa) kod devet od četrnaest uzoraka, a i ostali ispitivani papir-adheziv uzorci ne pokazuju značajna odstupanja (maksimalno ± 3 rangirana mjesta). Dobiveni brojčani rezultati rada adhezije međusobno su jako slični, pa je i samo rangiranje na temelju ovog parametra neprecizno.



Slika 4.7. Rangirani rezultati parametara adhezije - rada adhezije (W_{12}), međupovršinske energije (γ_{12}), koeficijenta močenja (S_{12}) i razlike između disperzijskih indeksa papirnih aderenata i papir-adheziv uzoraka ($x_2^d - x_1^d$)

Dodavanje nanočestica u PVAc adheziv utječe na površinska svojstva svih papir-adheziv uzoraka. Iako rad adhezije ostaje gotovo isti, učinkovitost adhezije se poboljšava kod svih papir A-adheziv uzoraka te kod P_1S/B uzorka uslijed smanjenja međupovršinske energije i povećanja koeficijenta močenja, odnosno uslijed smanjenja polarnosti. Prema rangiranju na Slici 4.7., zaključuje se kako je optimalni udio SiO₂ ili TiO₂ nanočestica u PVAc adhezivu 1% za obje vrste papirnih adherenata. Pri većim koncentracijama polarnost se povećava, a samim time i razlika između disperzijskih indeksa papir-adheziv uzoraka i papirnih adherenata. Najučinkovitija adhezija ostvaruje se dodatkom 1% SiO₂ nanočestica u PVAc adheziv. Uz dodatak 1% TiO₂ nanočestica učinkovitija adhezija ostvaruje se samo za uzorke s A papirnim adherentom, u usporedbi s nemodificiranim PVAc adhezivom. Od svih ispitanih uzoraka najučinkovitija adhezija predviđa se za uzorak P_1S/B.

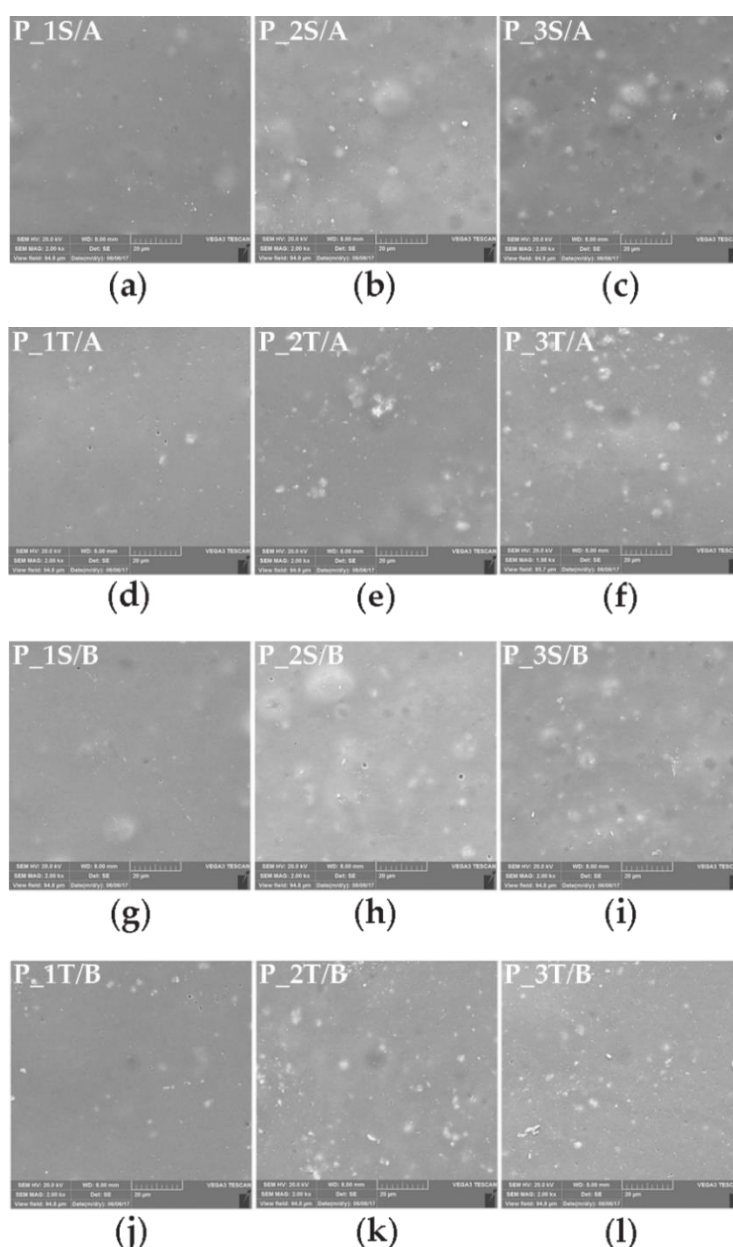
Uspoređujući SEM mikroskopske snimke uzoraka papirnih adherenata s nemodificiranim PVAc adhezivom, P_00/A i P_00/B (Slika 4.8.), evidentno je da je površina P_00/B uzorka znatno ujednačenija i bez vidljivih pukotina (Slika 4.8.b). Na površini P_00/A uzorka (Slika 4.8.a) uočava se nekoliko pukotina u suhom filmu PVAc adheziva koje nastaju uslijed nedovoljnog broja interakcija između PVAc adheziva i A papirnog adherenta, zbog znatno veće polarnosti uzorka, tj. velike razlike između disperzijskog indeksa A papirnog adherenta i papir A-adheziv uzoraka.



Slika 4.8. SEM mikroskopske snimke papir-adheziv uzoraka za A i B papirni adherent s PVAc adhezivom (povećanje 2000x); (a) P_00/A, (b) P_00/B

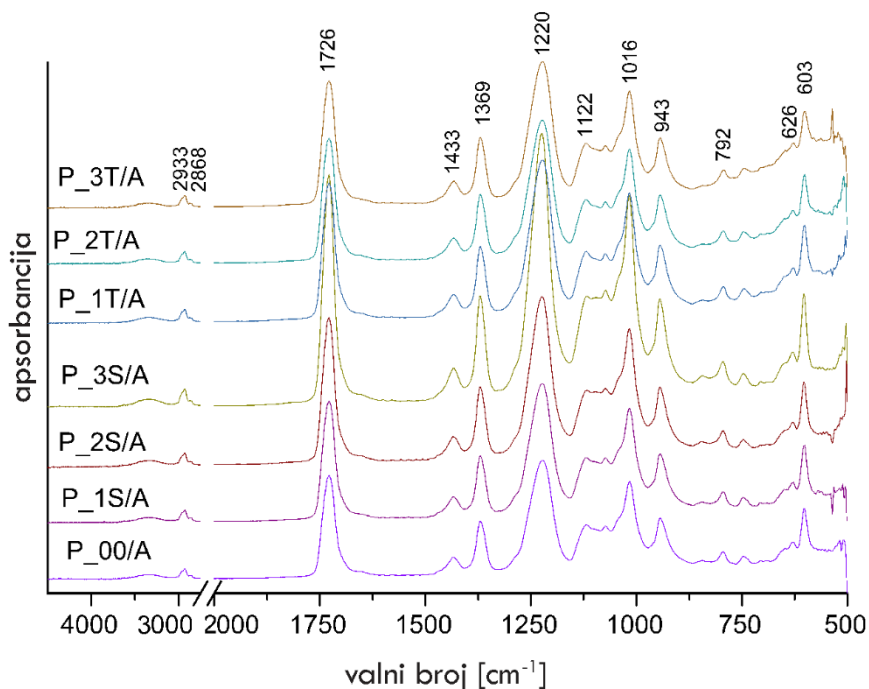
S obzirom da nanočestice imaju jako veliku tendenciju za aglomeraciju, kvalitetna distribucija nanočestica u polimernoj matrici uvjet je pri ostvarivanju poboljšanja svojstava i učinkovitosti PVAc adheziva. Aglomerirane nanočestice, na SEM mikroskopskim snimkama, najčešće se prepoznaju kao bijele točkice [47]. Također, bijele točkice i neujednačena površina mogu ukazati na neadekvatnu tehniku aplikacije i/ili pripreme modificiranog adheziva.

Slika 4.9. pokazuje dobru distribuciju nanočestica u PVAc adhezivu. Slaba aglomeracija nanočestica vidljiva je na površinama papir-adheziv uzoraka s većim udjelom SiO_2 ili TiO_2 nanočestica (2% i 3%). Time se još jednom potvrđuje konstatacija o optimalnom udjelu nanočestica u PVAc adhezivu u iznosu od 1%. Uspoređujući SEM mikroskopske snimke papir A-adheziv uzoraka (Slika 4.9.a – 4.9.f) i SEM snimku P_00/A uzorka (Slika 4.8.a), vidljivo je znatno poboljšanje, odnosno povećanje ujednačenosti, kompaktnosti i nepostojanje pukotina na površini papir A-adheziv uzoraka nakon modifikacije PVAc adheziva nanočesticama.

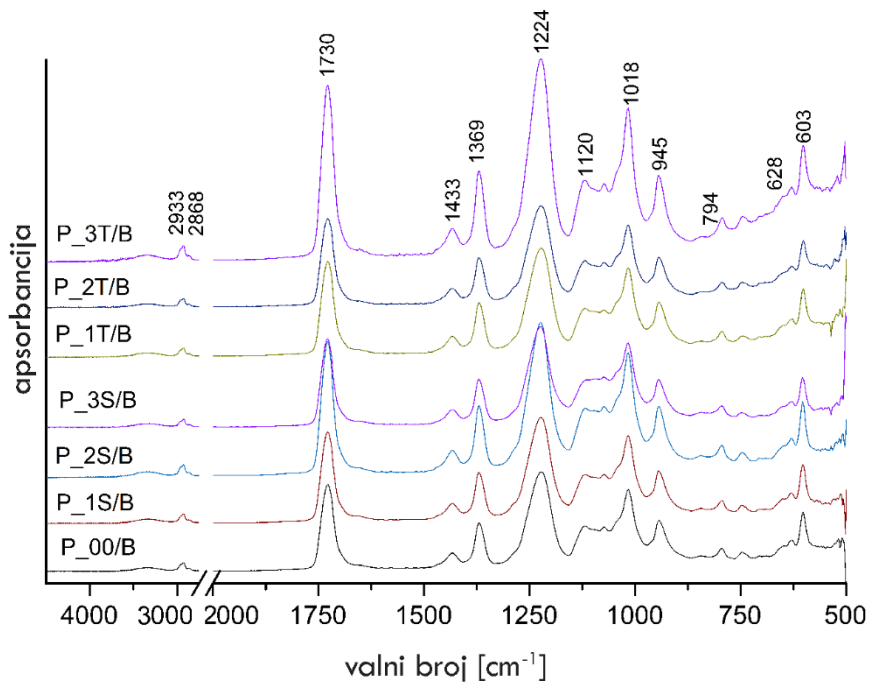


Slika 4.9. SEM mikroskopske snimke papir-adheziv uzoraka s nanomodificiranim PVAc adhezivima (povećanje 2000x); (a) P_1S/A; (b) P_2S/A; (c) P_3S/A; (d) P_1T/A; (e) P_2T/A; (f) P_3T/A; (g) P_1S/B; (h) P_2S/B; (i) P_3S/B; (j) P_1T/B; (k) P_2T/B; (l) P_3T/B

FTIR spektri papir-adheziv uzoraka, snimljeni na površini gdje se nalazi osušeni film PVAc adheziva ili nanomodificiranih PVAc adheziva, prikazani su na Slici 4.10. i Slici 4.11.



Slika 4.10. FTIR spektri papir A-adheziv uzoraka (P_00/A, P_1S/A, P_2S/A, P_3S/A, P_1T/A, P_2T/A, P_3T/A)



Slika 4.11. FTIR spektri papir B-adheziv uzoraka (P_00/B, P_1S/B, P_2S/B, P_3S/B, P_1T/B, P_2T/B, P_3T/B)

Vrpce pri valnim brojevima od 2933 do 2868 cm^{-1} odgovaraju vibracijskim istezanjima CH, CH₂ i CH₃ skupina karakterističnim za PVAc adhezive [107]. Vrpca pri 1726 cm^{-1} odgovara istezanju karbonilne skupine estera (C=O) acetatnih skupina, a nadopunjuju je dvije manje intenzivne pri 1433 cm^{-1} i 1369 cm^{-1} koje odgovaraju CH₃ asimetričnim i simetričnim vibracijama kod papir A-adheziv uzoraka. U slučaju papir B-adheziv uzoraka, vrpca koja predstavlja istezanje esterske karbonilne skupine pomaknuta je na 1730 cm^{-1} . Kod papir A-adheziv uzoraka vrpca pri 1220 cm^{-1} odgovara asimetričnom istezanju C-C(=O)-O esterske skupine PVAc-a, zajedno s vibracijskim vrpama pri 1122 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} i vrpcom nešto manjeg intenziteta pri 943 cm^{-1} . Kod papir B-adheziv uzoraka vrpce su pomaknute na 1224 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} i 945 cm^{-1} . Na FTIR spektrima vidljive su i manje intenzivne vrpce kao što je C-H ljučenje pri 792 cm^{-1} , 626 cm^{-1} i 603 cm^{-1} kod papir A-adheziv uzoraka, odnosno pri 794 cm^{-1} , 628 cm^{-1} i 603 cm^{-1} kod papir B-adheziv uzoraka [84], [108]. FTIR spektri papir-adheziv uzoraka modificirani sa SiO₂ ili TiO₂ nanočesticama pokazuju gotovo iste karakteristične vrpce kao i papir-adheziv uzorci s PVAc adhezivom. Vrpce karakteristične za SiO₂ i TiO₂ nanočestice nisu primijećene, što ukazuje na dobru interakciju nanočestica s PVAc adhezivom i ravnomjernu disperziju čestica u polimernoj matrici. Uslijed znatno većeg udjela PVAc adheziva u odnosu na udio SiO₂ ili TiO₂ nanočestica u adhezivu, moguće je da se vrpce karakteristične za odabrane nanočestice preklapaju ili su prekrivene vibracijskim vrpama PVAc adheziva.

S obzirom da FTIR spektri ne pokazuju značajnije razlike među papir-adheziv uzorcima, s različitim udjelom nanočestica, te na temelju prethodne dvije karakterizacije površine papir-adheziv uzoraka gdje se udio od 1% pokazao kao najbolji, potvrđuje se da je optimalni udio SiO₂ ili TiO₂ nanočestica u PVAc adhezivu 1%.

4.6. Kemijska i fizikalna karakterizacija papira

Rezultati karakterizacije papira, koji uključuju određivanje udjela vlage, kalcijeva karbonata, pepela te određivanje površinske upojnosti i mehaničke čvrstoće papira, odabranih za formiranje adhezijskih spojeva i izradu gotovih grafičkih proizvoda, prikazani su u Tablici 4.16. Opširniji prikaz rezultata, za svaku pojedinačno provedenu metodu karakterizacije papira, nalazi se u Prilogu 1. (Tablice P4.39. – P4.43.). S obzirom da je odabir vrste papira i provjera njegova kompatibilnost s korištenim adhezivom često ključan parametar prilikom izrade kvalitetne bešavno uvezane knjige, povezujući rezultate čvrstoće adhezijskih spojeva i gotovih proizvoda s osnovnim svojstvima papira iz Tablice 3.2. i rezultate karakterizacije

papira iz Tablice 4.16., moguće je adekvatno odabrati i objasniti odabir materijala prilikom izrade gotovih grafičkih proizvoda.

Tablica 4.16. Karakterizacija papira određivanjem udjela vlage ($\omega[vlage]$), kalcijeva karbonata ($\omega[CaCO_3]$) i pepela ($\omega[pepela]$) u papiru te površinske upojnosti (C_{60}) i indeksa kidanja (I) papira

PAPIR	$\omega(vlage)$ [%]	$\omega(CaCO_3)$ [%]	$\omega(pepela)$ [%]	$C_{60}[g/m^2]$	$I[Nm/g]$
WFU	$4,05 \pm 0,331$	$37,74 \pm 0,887$	$16,47 \pm 0,225$	A: $30,19 \pm 2,020$ B: $29,33 \pm 2,151$	MD: $47,088 \pm 2,533$ CD: $23,217 \pm 2,134$
WFC	$2,63 \pm 0,195$	$52,26 \pm 0,907$	$30,75 \pm 0,458$	A: $64,86 \pm 1,036$ B: $65,66 \pm 2,299$	MD: $31,676 \pm 2,290$ CD: $18,369 \pm 0,675$
CW	$4,30 \pm 0,309$	$30,92 \pm 0,608$	$13,62 \pm 0,362$	A: $29,10 \pm 0,833$ B: $30,14 \pm 1,481$	MD: $45,635 \pm 1,332$ CD: $16,931 \pm 1,174$
WF _{office} ¹	$4,78 \pm 0,235$	$20,55 \pm 0,684$	$13,67 \pm 0,788$	A: $41,43 \pm 1,628$ B: $41,27 \pm 2,517$	MD: $76,028 \pm 2,068$ CD: $28,449 \pm 1,201$
CR _{office}	$4,06 \pm 0,249$	$27,27 \pm 0,956$	$16,62 \pm 0,322$	A: $25,28 \pm 1,799$ B: $26,03 \pm 2,955$	MD: $41,120 \pm 1,553$ CD: $13,979 \pm 2,747$

Za izradu gotovih grafičkih proizvoda, odnosno bešavno uvezanih knjiga u ovom istraživanju, izabrani su najčešće korišteni papiri u knjigoveštvu. Moguće ih je svrstati u dvije kategorije – papire za tisak (WFU, WFC, CW) i uredske papire (WF_{office}¹, CR_{office}). S obzirom da i gramatura papira može utjecati na rezultate kvalitete gotovih proizvoda, a gramatura najčešće korištenih uredskih papira je 80 g/m², odabir gramature papira za tisak slijedi gramaturu uredskih papira. Gramatura svih korištenih papira u ovom istraživanju je 80 – 115 g/m², čime se nastoji smanjiti utjecaj gramature papira na faktor krutosti papira, odnosno vizualnu evaluaciju lakoće otvaranja gotovih proizvoda. Prema specifikacijama proizvođača, voluminozni CW papir je znatno hrapaviji u odnosu na ostale korištene papir (300 ml/min), a slijedi ga 100% reciklirani uredski CR_{office} (225 ml/min), potom bezdrvni nepremazani WFU (160 ml/min), uredski WF_{office}¹ (120 ml/min) te naposljetku bezdrvni premazani WFC (80 ml/min). Hrapaviji papiri pogodniji su za ostvarivanje bešavne forme uveza, pa je pretpostavka da će WFC papiri dati najslabije rezultate kvalitete uveza, koji su u skladu i sa slabijim rezultatima mehaničke čvrstoće ovog papira (MD: 31,68 Nm/g; CD: 18,37 Nm/g). Očekivano, WFC papiri imaju najveći udio kalcijeva karbonata (52,26%) i udio pepela (30,75%), ali i znatno veću upojnost prema Cobbu (64,86 g/m²; 65,66 g/m²) u odnosu na ostale ispitivane papire. Upojnost i čvrstoća voluminoznih CW i bezdrvnih nepremazanih WFU papira za tisak je jako slična. U usporedbi s WFC papirima, ove dvije vrste papira pokazuju znatno veću mehaničku čvrstoću

(MD: 47,09 Nm/g [WFU], 45,64 Nm/g [CW]; CD: 23,22 Nm/g [WFU], 16,93 Nm/g [CW]), ali i znatno manju upojnost ($30,19/29,33 \text{ g/m}^2$ [WFU]; $29,10/30,14 \text{ g/m}^2$ [CW]). U skladu s njihovom tiskarskom namjenom, udio kalcijeva karbonata nešto je veći kod WFU papira (37,74% [WFC]; 30,92% [CW]), kao i udio pepela (16,47% [WFU]; 13,62% [CW]), što izravno upućuje na veći udio punila, a time i smanjenje hrapavosti površine u svrhu poboljšanja tiskarskih svojstava ovog papira. Sastav i svojstva dvaju ispitivanih uredskih papira ($\text{WF}_{\text{office}}^1$, $\text{CR}_{\text{office}}$) međusobno se znatno razlikuju te uredski papir načinjen od 100% primarnih celuloznih vlakana ($\text{WF}_{\text{office}}^1$) ima najveću mehaničku čvrstoću (MD: 76,03 Nm/g; CD: 28,45 Nm/g) od svih ispitivanih papira, dok je čvrstoća uredskog papira od 100% recikliranih vlakana ($\text{CR}_{\text{office}}$) sličnija čvrstoći voluminoznog papira (MD: 41,12 Nm/g; CD: 13,98 Nm/g). S obzirom na sastav $\text{CR}_{\text{office}}$ papira, koji uključuje i zaostale nečistoće adheziva, premaza i boja, upojnost prema Cobbu je niža u odnosu na ostale papire ($25,28/26,03 \text{ g/m}^2$). Upojnost $\text{WF}_{\text{office}}^1$ papira ($41,43/41,27 \text{ g/m}^2$) veća je od upojnosti WFU i CW papira, ali i manja od upojnosti WFC papira. Udio kalcijeva karbonata ispitivanih uredskih papira niži je u odnosu na udio kod ostalih papira (20,55% [$\text{WF}_{\text{office}}^1$]; 27,27% [$\text{CR}_{\text{office}}$]), dok je udio pepela jako sličan udjelu kod bezdrvnih nepremazanih i voluminoznih tiskarskih papira (13,67% [$\text{WF}_{\text{office}}^1$]; 16,62% [$\text{CR}_{\text{office}}$]). Iako je hrapavost $\text{CR}_{\text{office}}$ papira veća u odnosu na hrapavost $\text{WF}_{\text{office}}^1$ papira, zbog iznimnih mehaničkih svojstava $\text{WF}_{\text{office}}^1$ papira, očekuje se veća kvaliteta uveza prilikom upotrebe $\text{WF}_{\text{office}}^1$ papira.

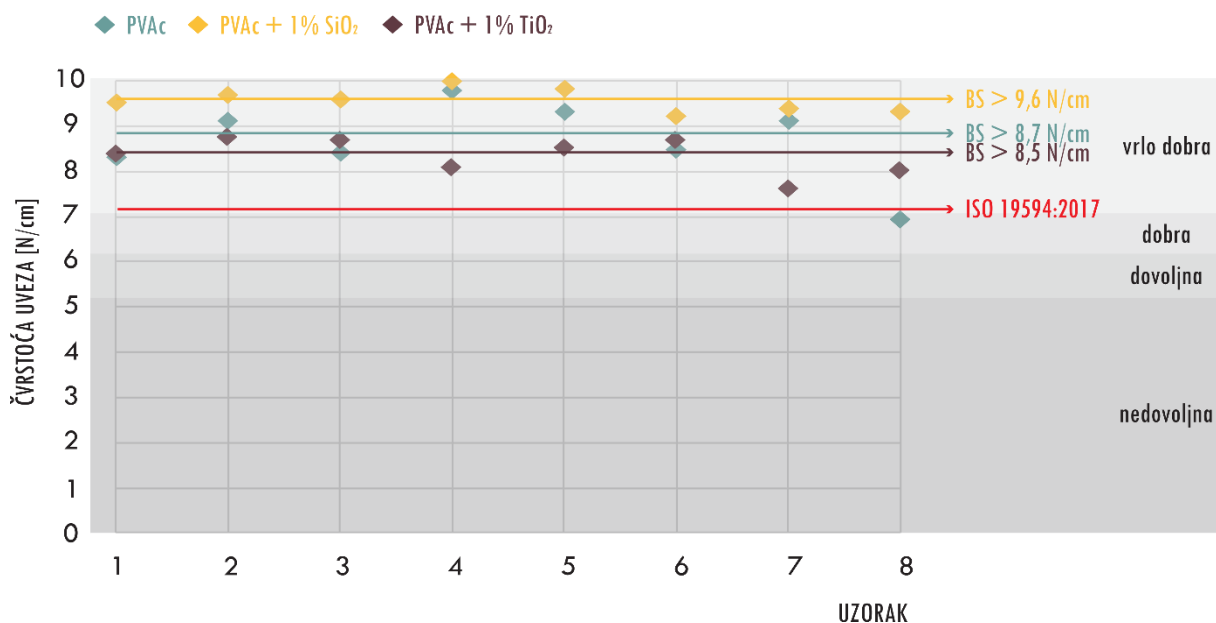
4.7. Određivanje čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjiga povlačenjem stranica knjige (*page pull test*)

Rezultati čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjiga s PVAc i nanomodificiranim PVAc adhezivima, ovisno o vrsti papira, prikazani su u Tablicama 4.17. – 4.21. U navedenim tablicama rezultatima čvrstoće svake pojedinačno istregnute uvezene jedinice pridružene su i pripadajuće oznake (A, B, C ili D) kojima se klasificira mjesto prekida veze prema ISO 19594:2017 standardu (Tablica 3.5.) [76]. Također, za svaku ispitivanu skupinu uzoraka izračunava se srednja vrijednost čvrstoće uveza (BS) i pripadajući koeficijent varijacije (CV), a potom dodjeljuje stupanj izdržljivosti (QL_{BS}) i stupanj postojanosti (QL_{CV}) kvalitete uveza. Zaključci o utjecaju modifikacije PVAc adheziva SiO_2 ili TiO_2 nanočesticama na čvrstoću uveza donose se izračunom postotka poboljšanja izdržljivosti (povećanje BS) i postotka poboljšanja postojanosti (smanjenje CV) prilikom upotrebe nanomodificiranih PVAc adheziva, u odnosu na nemodificirani PVAc adheziv.

Tablica 4.17. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WFU knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima

UZORAK	ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]											
	WFU + PVAc				WFU + PVAc + 1 % SiO ₂				WFU + PVAc + 1 % TiO ₂			
	10%	25%	50%	90%	10%	25%	50%	90%	10%	25%	50%	90%
1	9,896 A	5,646 B	9,438 A	18,354 D	9,146 A	9,458 A	16,333 D	10,000 A	8,417 A	8,729 A	12,458 D	8,333 A
2	7,854 A	9,438 B	9,396 A	9,833 C	10,021 A	14,458 D	9,708 A	9,354 A	8,667 A	8,610 A	12,542 D	9,271 A
3	8,458 A	13,979 D	8,396 A	18,271 D	10,438 A	9,146 B	9,021 C	9,688 A	9,104 A	15,188 D	9,208 A	8,083 A
4	9,958 C	9,708 A	9,792 B	9,646 A	9,896 A	10,229 B	10,396 C	9,375 A	10,125 D	9,104 A	15,813 D	7,250 A
5	9,604 A	8,833 B	9,500 A	16,875 D	10,104 A	14,438 D	14,729 D	9,521 A	8,875 A	9,146 A	8,833 B	7,667 A
6	9,958 A	9,938 B	4,792 B	9,271 A	8,813 A	9,521 C	9,146 A	9,417 A	9,354 A	9,458 A	6,813 A	9,500 A
7	9,708 A	18,354 D	8,542 A	16,375 D	9,396 A	9,479 A	9,625 A	9,083 A	9,000 B	6,750 A	15,375 D	7,417 A
8	8,292 A	6,042 A	5,042 B	8,417 C	16,313 D	9,250 A	14,292 D	9,396 A	8,875 A	14,417 D	6,667 A	8,750 A
BS	9,216	8,268	8,112	9,292	9,688	9,514	9,579	9,479	8,899	8,633	7,880	8,284
σ	0,809	1,750	1,900	0,544	0,539	0,347	0,487	0,253	0,279	0,887	1,149	0,784
BS	8,669				9,563				8,475			
σ	1,533				0,422				0,862			
BS	> 8,7 N/cm				> 9,6 N/cm				> 8,5 N/cm			
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost				vrlo dobra izdržljivost				vrlo dobra izdržljivost			
CV	0,177				0,044				0,102			
QL _{CV}	dovoljna postojanost				vrlo dobra postojanost				dobra postojanost			
poboljšanje izdržljivosti (povećanje BS):					10,34%				-2,30%			
poboljšanje postojanosti (smanjenje CV):					-75,14%				-42,37%			

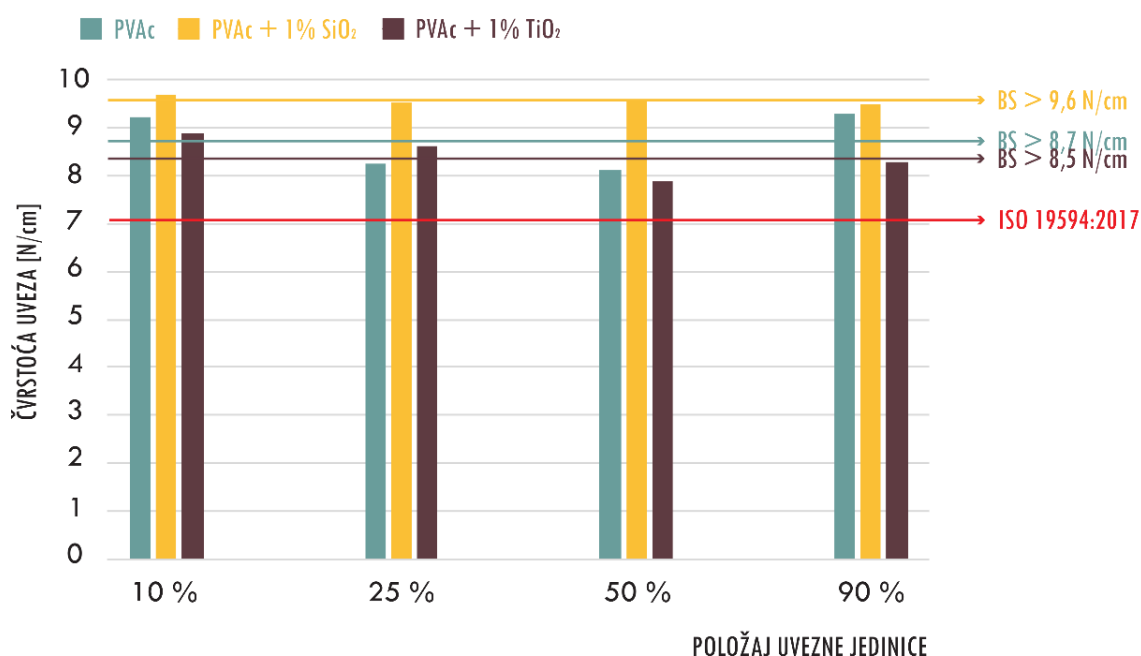
Bešavno uvezani WFU (bezdrveni nepremazani) knjižni blokovi pokazuju stupanj kvalitete vrlo dobre izdržljivosti, neovisno o vrsti korištenog adheziva (Tablica 4.17.). Dodatkom SiO₂ nanočestica čvrstoća uveza povećala se za 10,34%, a TiO₂ nanočestica smanjila za 2,3%. Osim povećanja čvrstoće prilikom dodatka SiO₂ nanočestica, ostvareno je i značajno poboljšanje postojanosti, odnosno smanjenje koeficijenta varijacije za 75,14%.



Slika 4.12. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih WFU knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza

Opširniji prikaz rezultata za WFU knjižne blokove nalazi se u Prilogu 1. (Tablice P4.44. – P4.46.), a Slika 4.12. uspoređuje čvrstoću svih pojedinačno ispitivanih WFU knjižnih blokova sa stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza prema ISO 19594:2017 standardu. Samo jedan knjižni blok (WFU + PVAc) dobre je izdržljivosti, a svi ostali, neovisno o vrsti korištenog adheziva spadaju u skupinu vrlo dobre izdržljivosti.

Prema položaju uveznih jedinica, u ispitivanim WFU knjižnim blokovima, sve ispitivane skupine uzoraka ostvarile su vrlo dobru izdržljivost (Slika 4.13.). Prilikom upotrebe nano-SiO₂ PVAc adheziva čvrstoća uveza na svim dijelovima knjižnih blokova gotovo je jednaka ukupnoj srednjoj vrijednosti čvrstoće uveza. Upotrebom nemodificiranog PVAc adheziva rezultati čvrstoće središnjeg dijela (25% i 50%) knjižnih blokova značajno su manji u odnosu na njihove rubne dijelove.

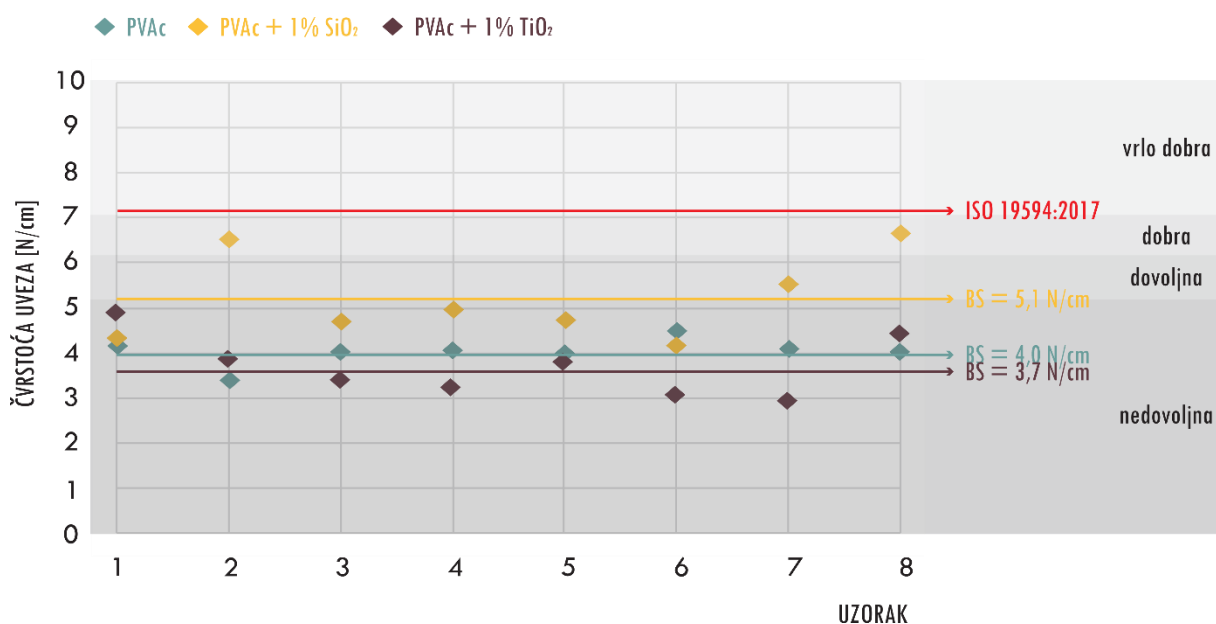


Slika 4.13. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u WFU knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost (> 7,1 N/cm)

Bešavno uvezani WFC (bezdrvni premazani) knjižni blokovi nedovoljne su izdržljivosti prilikom upotrebe PVAc adheziva i nano-TiO₂ PVAc adheziva (Tablica 4.18.). Dodatkom TiO₂ nanočestica čvrstoća se dodatno smanjila (za 7,5%), ali je zato dodatkom SiO₂ nanočestica ostvarena dovoljna izdržljivost i bolja čvrstoća za 27,5%. Uz povećanje čvrstoće, dodatkom SiO₂ nanočestica ostvareno je i značajno poboljšanje postojanosti, za 43,18%. Opširniji prikaz rezultata za WFC knjižne blokove nalazi se u Prilogu 1. (Tablice P4.47. – P4.49.).

Tablica 4.18. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WFC knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima

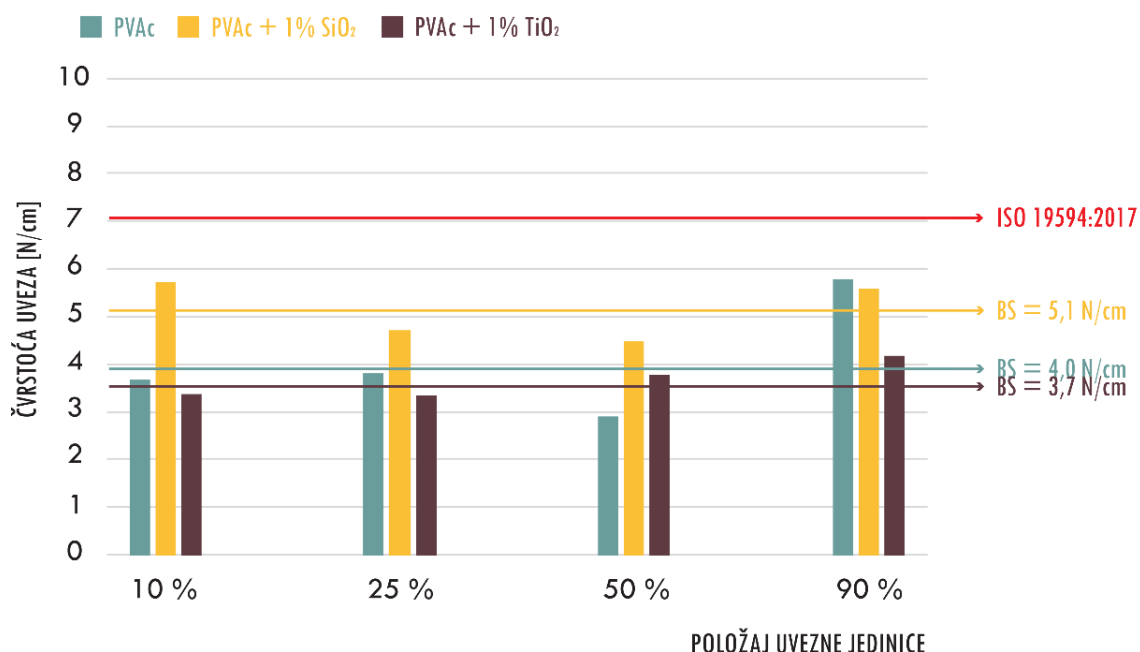
	ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]																							
	WFC + PVAc					WFC + PVAc + 1 % SiO ₂					WFC + PVAc + 1 % TiO ₂													
UZORAK	10%		25%		50%		90%		10%		25%		50%		90%									
1	3,083	A	3,813	A	2,104	A	7,688	A	5,979	A	3,729	A	3,250	A	4,021	A	2,625	A	2,250	A	5,729	A	8,833	A
2	5,417	A	2,438	A	2,542	A	3,292	A	6,688	A	6,042	A	4,563	A	8,542	A	5,750	A	3,792	A	2,958	A	2,833	A
3	2,250	A	2,771	A	2,604	A	8,500	A	4,854	A	4,271	A	3,354	A	6,021	A	2,875	A	4,854	A	3,542	A	2,125	A
4	2,167	A	2,688	A	4,979	A	6,438	A	5,396	A	5,979	A	3,458	A	4,688	A	4,583	A	2,292	A	2,604	A	3,333	A
5	3,917	A	5,188	A	3,313	A	3,625	A	5,479	A	3,479	A	4,000	A	5,646	A	2,792	A	3,354	A	5,313	A	3,521	A
6	5,750	A	2,500	A	2,188	A	7,583	A	4,604	A	3,229	A	3,917	A	4,667	A	2,292	A	4,750	A	2,646	A	2,458	A
7	3,208	A	7,208	A	2,667	A	3,396	A	6,125	A	4,083	A	6,521	A	5,104	A	2,375	A	2,354	A	2,042	A	4,833	A
8	3,684	A	3,800	A	2,913	A	5,788	A	6,688	A	6,792	A	6,875	A	5,958	A	3,625	A	2,958	A	5,438	A	5,458	A
BS	3,685		3,801		2,914		5,789		5,727		4,701		4,492		5,581		3,365		3,326		3,784		4,174	
σ	1,239		1,557		0,859		1,976		0,730		1,274		1,336		1,294		1,145		0,993		1,384		2,057	
BS̄	4,047							5,125							3,662									
σ	1,810							1,301							1,494									
BS	4,0 N/cm							5,1 N/cm							3,7 N/cm									
QL _{BS}	nedovoljna izdržljivost							dovoljna izdržljivost							nedovoljna izdržljivost									
CV	0,447							0,254							0,408									
QL _{CV}	nedovoljna postojanost							nedovoljna postojanost							nedovoljna postojanost									
poboljšanje izdržljivosti (povećanje BS):									27,50%							-7,50%								
poboljšanje postojanosti (smanjenje CV):									-43,18%							-8,72%								



Slika 4.14. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih WFC knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza

Prema grafičkom prikazu rezultata, za svaki pojedinačno ispitivani WFC knjižni blok (Slika 4.14.), vidljivo je da su gotovo svi pojedinačno ispitivani knjižni blokovi nedovoljne izdržljivosti. Samo su tri knjižna bloka, pri upotrebi nano-SiO₂ PVAc adheziva, dovoljne ili dobre izdržljivosti.

Ukoliko se promatra čvrstoća uveza WFC knjižnih blokova, u ovisnosti o položaju uveznih jedinica (Slika 4.15.), najujednačeniji rezultati dobiveni su prilikom upotrebe nano-TiO₂ PVAc adheziva. Ostale vrste adheziva ostvarile su značajno bolju čvrstoću prilikom povlačenja 45. uvezne jedinice (90%) u odnosu na preostale četiri ispitivane pozicije.



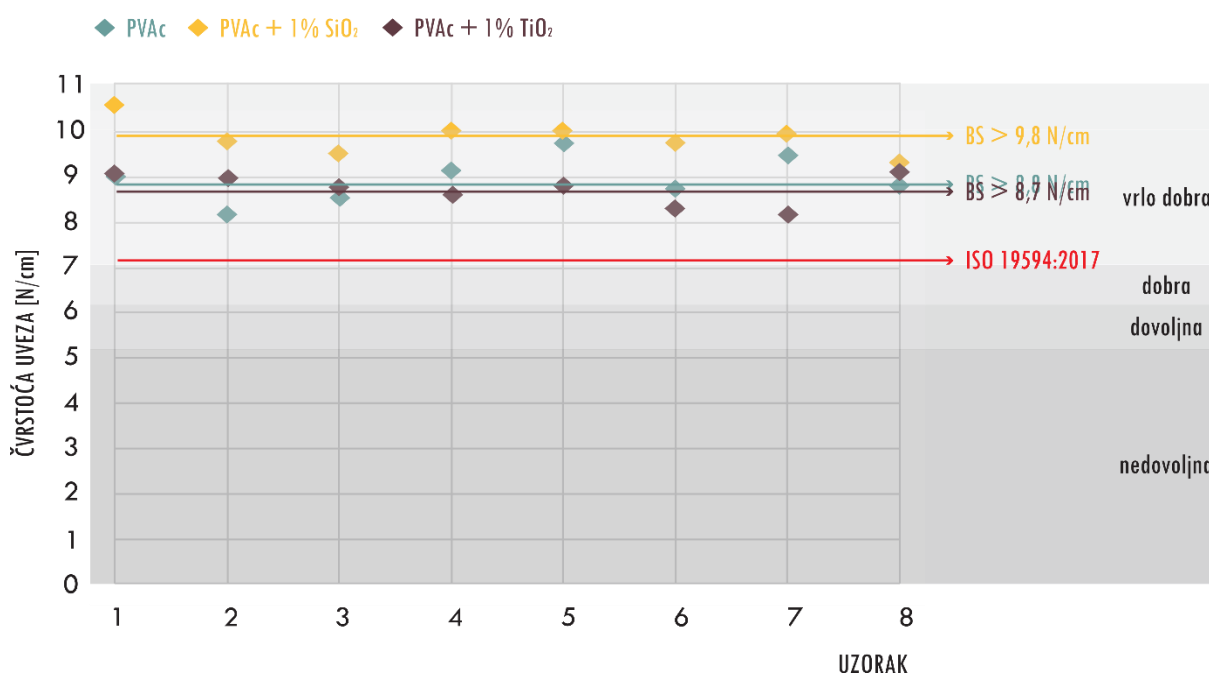
Slika 4.15. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u WFC knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost (> 7,1 N/cm)

Tablica 4.19. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane CW knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima

UZORAK	ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]											
	CW + PVAc				CW + PVAc + 1% SiO ₂				CW + PVAc + 1% TiO ₂			
	10%	25%	50%	90%	10%	25%	50%	90%	10%	25%	50%	90%
1	11,542 D	8,313 A	13,750 D	9,688 C	10,250 A	17,792 D	10,917 A	10,604 A	9,958 B	8,292 A	15,833 D	8,938 A
2	4,229 A	9,667 A	8,938 A	9,813 A	9,813 A	10,188 A	9,313 A	13,375 D	15,458 D	16,792 D	10,667 D	8,938 A
3	9,750 B	9,063 A	5,604 B	9,813 A	9,563 C	9,229 A	9,792 A	17,667 D	15,458 D	13,500 D	9,896 A	7,583 B
4	9,250 A	9,813 A	7,708 C	9,854 A	10,146 A	16,604 D	9,896 A	9,396 A	9,354 A	9,313 A	14,750 D	7,042 A
5	20,042 D	9,917 A	14,729 D	9,583 A	9,750 A	9,583 A	10,729 A	18,271 D	9,438 A	13,479 D	9,708 A	7,250 A
6	8,604 C	9,583 A	8,104 A	15,104 D	9,333 B	17,583 D	9,667 A	10,229 B	7,667 A	14,313 D	7,833 B	9,375 A
7	14,938 D	14,979 D	9,500 B	13,271 D	10,167 A	10,292 B	10,146 A	9,229 B	9,438 A	7,313 A	8,104 A	7,771 B
8	7,917 B	9,833 A	8,375 C	9,167 B	9,333 A	9,083 A	9,563 A	9,313 A	9,042 A	16,396 D	9,396 A	8,854 A
BS	7,950	9,456	8,038	9,653	9,794	9,675	10,003	9,754	9,150	8,306	8,987	8,219
σ	1,960	0,535	1,231	0,236	0,345	0,490	0,527	0,556	0,715	0,817	0,851	0,844
BS	8,837				9,828				8,659			
σ	1,370				0,493				0,912			
BS	> 8,8 N/cm				> 9,8 N/cm				> 8,7 N/cm			
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost				vrlo dobra izdržljivost				vrlo dobra izdržljivost			
CV	0,155				0,050				0,105			
QL _{CV}	dovoljna postojanost				vrlo dobra postojanost				dobra postojanost			
poboljšanje izdržljivosti (povećanje BS):					11,36%				-1,14%			
poboljšanje postojanosti (smanjenje CV):					-67,74%				-32,26%			

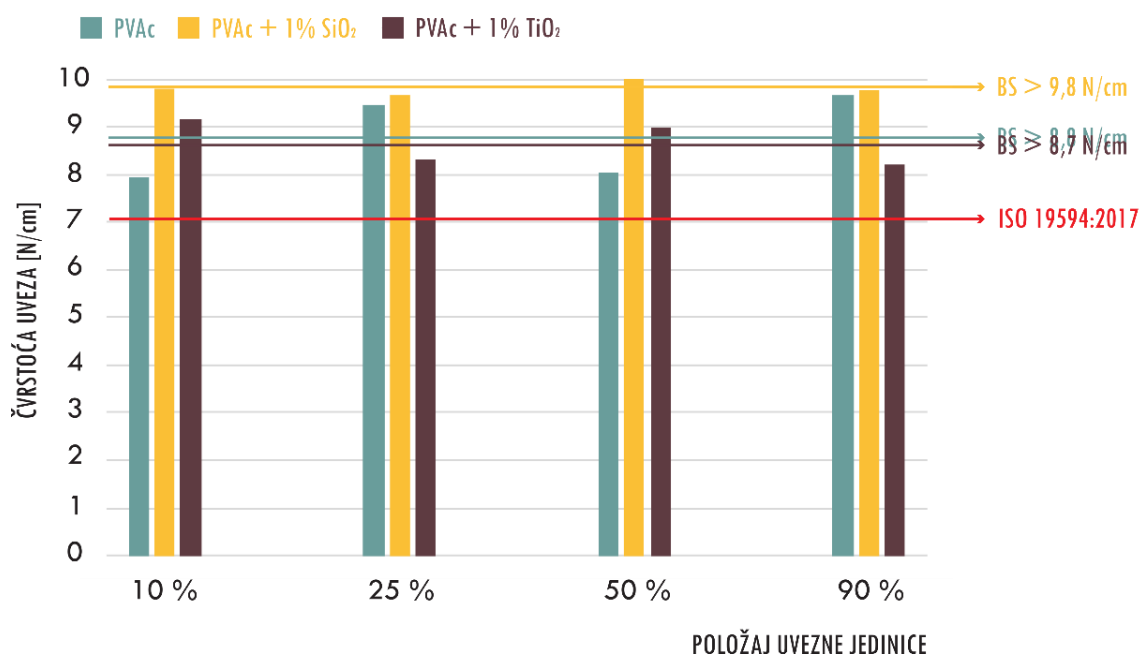
Bešavno uvezani CW (voluminozni) knjižni blokovi, kao i WFU knjižni blokovi, pokazuju stupanj kvalitete vrlo dobre izdržljivosti, neovisno o vrsti korištenog adheziva. Ukupna čvrstoća uveza ispitivanih CW knjižnih blokova nešto je veća u odnosu na čvrstoću uveza WFU knjižnih blokova. Također, dodatkom SiO₂ nanočestica čvrstoća se povećala, dok se dodatkom TiO₂ nanočestica smanjila. Povećanje čvrstoće uveza od 11,36% dodatkom SiO₂ nanočestica popraćeno je i smanjenjem koeficijenta varijacije, odnosno poboljšanjem postojanosti kvalitete za 67,74%. Opširniji prikaz rezultata za CW knjižne blokove nalazi se u Prilogu 1. (Tablice P4.50. – P4.52.).

Svi pojedinačno ispitivani CW knjižni blokovi, neovisno o vrsti korištenog adheziva, vrlo dobre su izdržljivosti (Slika 4.16.).



Slika 4.16. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih CW knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza

Prema položaju uveznih jedinica u CW knjižnim blokovima sve ispitivane skupine uzoraka ostvarile su vrlo dobru izdržljivost (Slika 4.17.). Prilikom upotrebe nano-SiO₂ PVAc adheziva čvrstoća uveza na svim dijelovima knjižnih blokova gotovo je jednaka ukupnoj srednjoj vrijednosti čvrstoće uveza.



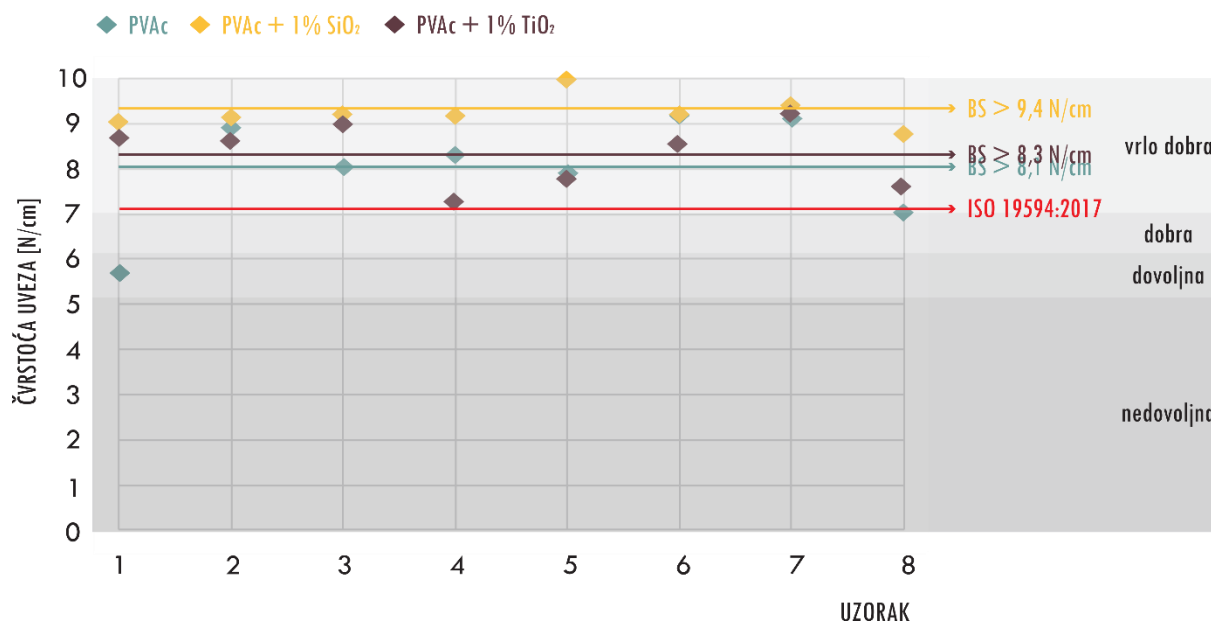
Slika 4.17. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u CW knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost (> 7,1 N/cm)

Tablica 4.20. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}¹ knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima

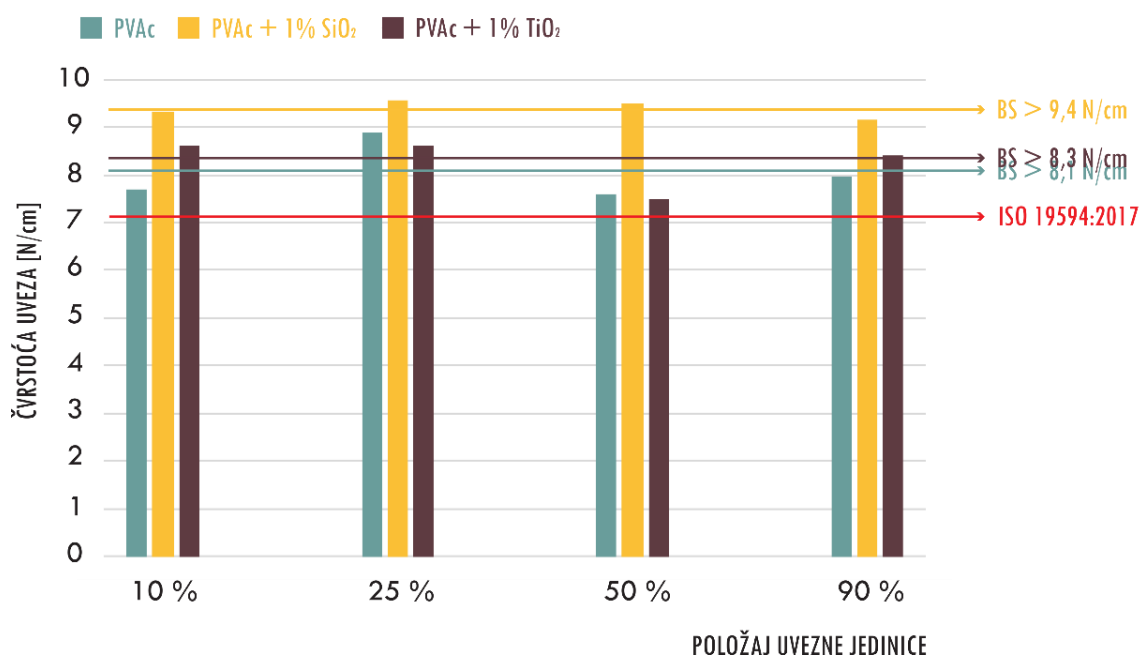
UZORAK	ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]																		
	WF _{office} ¹ + PVAc					WF _{office} ¹ + PVAc + 1 % SiO ₂					WF _{office} ¹ + PVAc + 1 % TiO ₂								
	10%	25%	50%	90%	10%	25%	50%	90%	10%	25%	50%	90%	10%	25%	50%	90%			
1	3,958 A	9,042 A	4,083 A	15,667 D	9,875 A	8,958 C	15,708 D	8,729 A	8,813 A	8,625 A	9,208 A	8,125 A	9,208 A	8,813 A	8,625 A	9,208 A			
2	9,292 A	9,563 A	8,896 A	7,938 B	8,771 A	10,333 A	8,750 C	15,298 D	9,250 B	8,813 A	8,208 A	8,125 A	8,208 A	8,813 A	8,625 A	9,208 A			
3	5,646 A	9,438 A	15,271 D	9,042 C	8,854 B	10,354 A	9,479 A	8,667 B	8,604 A	9,167 A	9,146 A	9,083 A	9,146 A	8,604 A	9,167 A	9,146 A			
4	9,646 A	6,417 A	8,917 B	10,125 D	10,042 C	8,896 C	9,542 A	8,708 A	7,438 A	8,354 A	5,479 A	7,854 A	7,438 A	8,354 A	5,479 A	7,854 A			
5	7,104 C	8,958 C	7,625 A	14,875 D	10,542 A	9,854 B	9,604 C	10,417 C	8,604 A	7,563 A	5,833 A	9,042 A	8,604 A	7,563 A	5,833 A	9,042 A			
6	9,333 A	9,313 B	8,875 A	18,208 D	8,896 A	9,125 A	10,000 C	14,167 D	9,333 A	9,000 A	7,167 A	8,729 A	9,333 A	9,313 B	8,875 A	18,208 D			
7	8,708 A	9,167 A	9,563 A	9,063 C	8,979 A	10,146 A	9,938 A	9,188 A	9,354 A	8,917 A	15,625 D	9,354 A	9,354 A	8,917 A	15,625 D	9,354 A			
8	7,938 A	9,208 A	5,188 A	5,792 C	8,708 A	8,750 B	9,271 C	16,479 D	7,458 A	8,438 A	16,271 D	6,938 A	7,458 A	8,438 A	16,271 D	6,938 A			
BS	7,703	8,888	7,592	7,959	9,333	9,552	9,512	9,142	8,607	8,610	7,507	8,406	8,607	8,610	7,507	8,406			
σ	1,892	0,952	1,967	1,331	0,662	0,643	0,391	0,665	0,727	0,473	1,478	0,749	0,727	0,473	1,478	0,749			
BS	8,063				9,406				8,334										
σ	1,701				0,619				0,982										
BS	> 8,1 N/cm				> 9,4 N/cm				> 8,3 N/cm										
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost				vrlo dobra izdržljivost				vrlo dobra izdržljivost										
CV	0,211				0,066				0,118										
QL _{CV}	nedovoljna postojanost				vrlo dobra postojanost				dobra postojanost										
poboljšanje izdržljivosti (povećanje BS):					16,05%					2,47%									
poboljšanje postojanosti (smanjenje CV):					-68,72%					-44,08%									

Rezultati čvrstoće uveza bešavno uvezanih WF_{office}¹ (100% primarni, uredski) knjižnih blokova (Tablica 4.20.) usporedivi su s rezultatima čvrstoće uveza WFU i CW knjižnih blokova, što znači da pokazuju stupanj kvalitete vrlo dobre izdržljivosti, neovisno o vrsti korištenog adheziva. Dodatkom SiO₂ nanočestica ponovno dolazi do povećanja čvrstoće uveza (16,05%),

ali i dodatkom TiO_2 nanočestica dolazi do neznatnog povećanja (2,47%). Dodatkom obiju vrsta nanočestica došlo je do značajnog poboljšanja postojanosti te je koeficijent varijacije dodatkom SiO_2 nanočestica smanjen za 68,72%, a TiO_2 nanočestica za 44,08%.



Slika 4.18. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih $\text{WF}_{\text{office}}^1$ knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza



Slika 4.19. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u $\text{WF}_{\text{office}}^1$ knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost ($> 7,1 \text{ N/cm}$)

Opširniji prikaz rezultata za WF_{office}^1 knjižne blokove nalazi se u Prilogu 1. (Tablice P4.53. – P4.55.). Samo dva pojedinačno ispitivana WF_{office}^1 knjižna bloka, iz svih WF_{office}^1 ispitivanih skupina knjižnih blokova, i to prilikom korištenja nemodificiranog PVAc adheziva, ne spadaju u skupinu vrlo dobre izdržljivosti (Slika 4.18.).

Prema položaju uveznih jedinca, u WF_{office}^1 knjižnim blokovima, sve ispitivane skupine uzoraka ostvarile su vrlo dobru izdržljivost (Slika 4.19.). Prilikom upotrebe nano-SiO₂ PVAc adheziva čvrstoća uveza na svim dijelovima knjižnih blokova približno je jednaka ukupnoj srednjoj vrijednosti čvrstoće uveza.

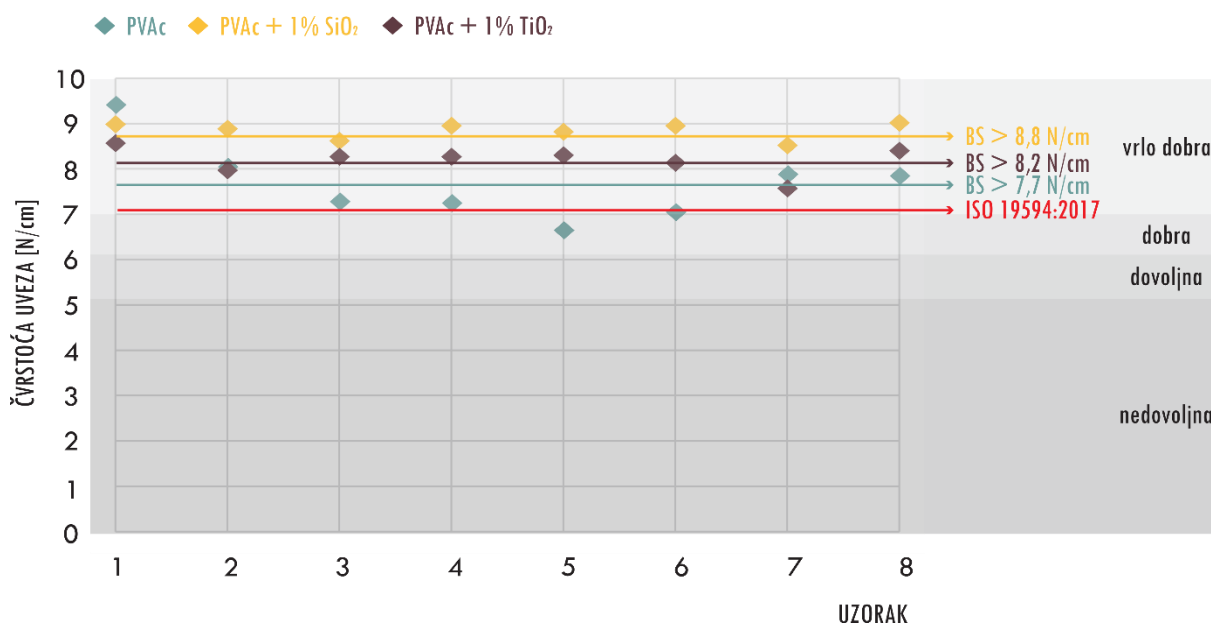
Tablica 4.21. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane CR_{office} knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima

	ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]																							
	CR _{office} + PVAc								CR _{office} + PVAc + 1 % SiO ₂				CR _{office} + PVAc + 1 % TiO ₂											
UZORAK	10%		25%		50%		90%		10%		25%		50%		90%		10%		25%		50%		90%	
1	8,563	C	9,458	A	9,792	A	9,896	B	9,083	A	9,229	A	9,542	A	7,917	B	9,542	B	12,542	D	9,188	A	6,979	A
2	9,354	A	5,896	A	7,896	A	9,146	C	9,292	B	9,646	A	8,417	A	8,021	A	8,104	A	7,958	A	7,625	A	8,125	A
3	7,542	A	8,625	A	5,688	A	13,396	D	8,646	A	9,271	A	7,542	C	8,917	A	9,521	B	8,271	A	8,250	A	7,063	A
4	4,229	B	6,938	C	8,000	A	9,833	C	9,479	A	9,313	A	9,208	A	7,604	A	9,500	A	8,667	A	8,250	A	6,667	B
5	5,042	A	4,542	A	7,646	C	9,375	B	8,188	C	9,292	B	8,667	A	8,979	A	8,208	A	9,292	A	9,208	B	6,438	A
6	4,583	C	7,938	C	8,667	A	13,063	D	9,333	A	9,250	A	9,146	A	7,979	B	10,417	D	8,021	A	9,042	A	7,375	B
7	6,521	C	9,708	C	6,979	B	8,292	C	8,542	A	9,417	A	7,167	A	8,771	A	8,521	A	8,125	A	7,063	A	6,500	B
8	6,667	B	8,000	C	7,800	B	9,000	B	9,875	C	9,354	B	8,104	A	8,542	B	7,729	A	9,292	A	7,875	A	8,750	A
BS	6,563		7,638		7,809		9,257		9,055		9,347		8,474		8,341		8,732		8,518		8,313		7,237	
σ	1,748		1,655		1,114		0,542		0,521		0,126		0,781		0,490		0,716		0,534		0,736		0,766	
BS	7,721								8,804								8,172							
σ	1,664								0,674								0,909							
BS	> 7,7 N/cm								> 8,8 N/cm								> 8,2 N/cm							
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost								vrlo dobra izdržljivost								vrlo dobra izdržljivost							
CV	0,215								0,077								0,111							
QL _{CV}	nedovoljna postojanost								vrlo dobra postojanost								dobra postojanost							
poboljšanje izdržljivosti (povećanje BS):									14,29%								6,49%							
poboljšanje postojanosti (smanjenje CV):									-64,19%								-48,37%							

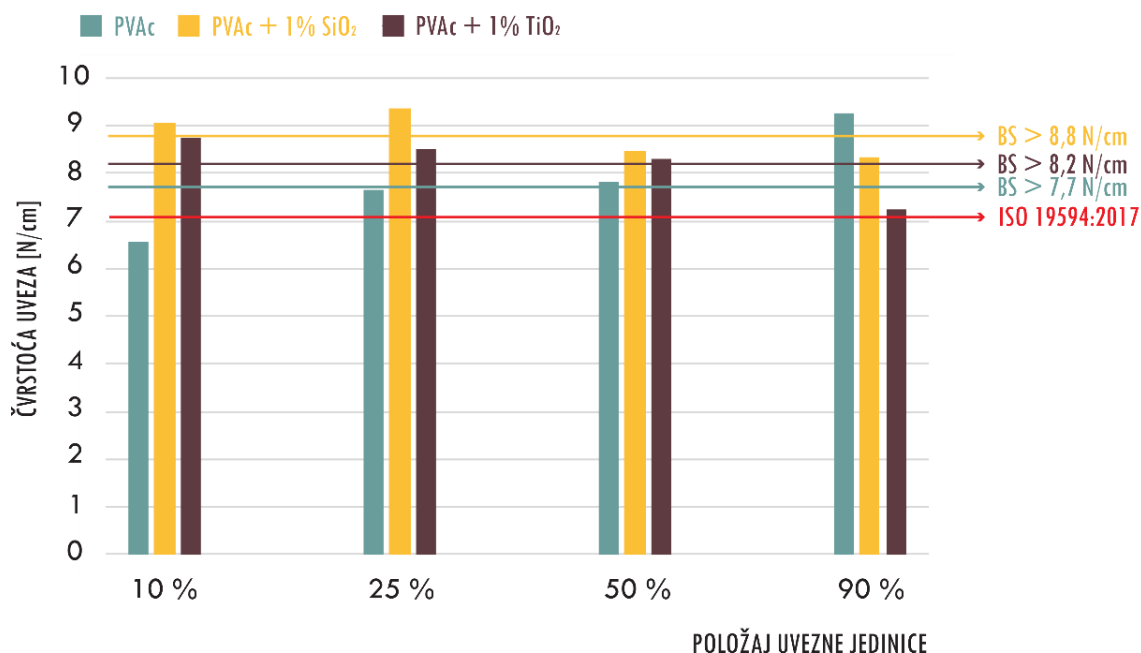
Bešavno uvezani CR_{office} (100% reciklirani, uredski) knjižni blokovi pokazuju stupanj kvalitete vrlo dobre izdržljivosti, neovisno o vrsti korištenog adheziva (Tablica 4.21.). Dodatkom SiO₂ nanočestica čvrstoća uveza povećala se za 14,29%, a TiO₂ nanočestica za 6,49%. Osim povećanja čvrstoće prilikom dodatka SiO₂ i TiO₂ nanočestica ostvareno je i značajno poboljšanje postojanosti, od 64,19% prilikom dodavanja SiO₂ i 48,37% prilikom dodavanja TiO₂ nanočestica. Opširniji prikaz rezultata za CR_{office} knjižne blokove nalazi se u Prilogu 1. (Tablice P4.56. – P4.58.).

Samo jedan od svih pojedinačno ispitivanih CR_{office} knjižnih blokova, prilikom korištenja nemodificiranog PVAc adheziva, ne spada u skupinu vrlo dobre izdržljivosti (Slika 4.20.), dok

se rezultati čvrstoće uveza prema položaju uveznih jedinica u CR_{office} knjižnim blokovima (Slika 4.21.) međusobno znatno razlikuju, ovisno o vrsti adheziva i poziciji uvezne jedinice.



Slika 4.20. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih CR_{office} knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza



Slika 4.21. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u CR_{office} knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost (> 7,1 N/cm)

Vizualnom evaluacijom mjesta prekida veze svih pojedinačno istrgnutih uveznih jedinica, unutar svih ispitivanih skupina knjižnih blokova, većini uveznih jedinica dodijeljena je oznaka „A“ (listovi papira izvučeni bez vidljivih oštećenja) uslijed popuštanja kohezijskih veza u samom filmu adheziva. Značajniji broj „D“ oznaka (nemogućnost izvlačenja uvezne jedinice) zabilježen je kod CW knjižnih blokova, znatno hrapavijih u odnosu na ostale, čime je omogućena veća penetracija adheziva u papir. Nešto više pojedinačno istrgnutih uveznih jedinica kod CR_{office} knjižnih blokova obilježeno je s „B“ (grubo izvučena paralelno s linijom veza) i „C“ (vidljiva oštećenja koja se protežu do linije veza) oznakom. Veći broj „B“ i „C“ oznaka kod CR_{office} papira može se povezati s njegovim sastavom, odnosno nepredvidivom veličinom i udjelom recikliranih celuloznih vlakana i zaostalih nečistoća iz procesa recikliranja, zbog čega može doći do popuštanja adhezijskih sila između adheziva i papira ili stvaranja prevelikih adhezijskih sila između adheziva i papira u odnosu na kohezijske sile u samom papiru.

4.8. Određivanje otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje (*T-peel test*)

Dodatkom SiO₂ ili TiO₂ nanočestica u PVAc adheziv zabilježeno je povećanje otpornosti na ljuštenje kod svih ispitivanih uzoraka adhezijskih spojeva (Tablica 4.22.).

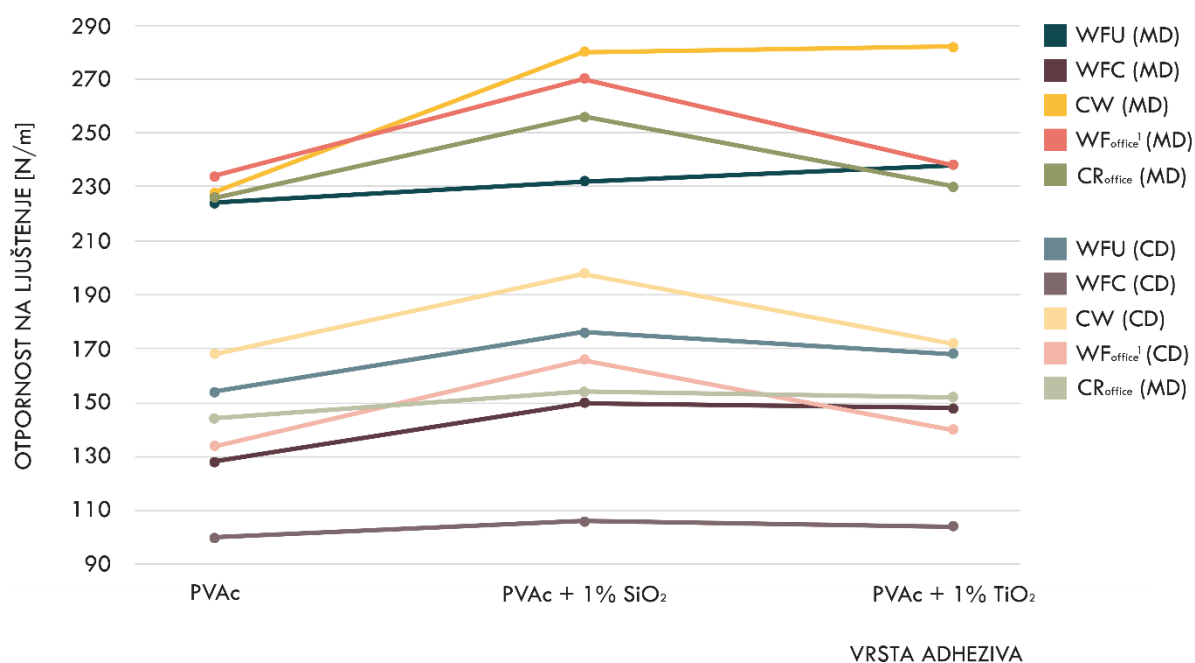
Tablica 4.22. Otpornost (Pr) adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva uz izračun postotka poboljšanja otpornosti na ljuštenje prilikom upotrebe nanomodificiranih PVAc adheziva (MD/CD)

		PVAc		PVAc + 1% SiO ₂		poboljšanje (MD) [%]	poboljšanje (CD) [%]	PVAc + 1% TiO ₂		poboljšanje (MD) [%]	poboljšanje (CD) [%]
		P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]			P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]		
WFO	\bar{P}_r	224,00	154,00	232,00	176,00	3,57	14,29	238,00	168,00	6,25	9,10
	σ	19,60	20,10	13,27	14,97			24,41	27,13		
WFC	\bar{P}_r	128,00	100,00	150,00	106,00	17,19	6,00	148,00	104,00	15,63	4,00
	σ	13,27	15,49	24,08	9,17			18,33	8,00		
CW	\bar{P}_r	228,00	168,00	280,00	198,00	22,81	17,86	282,00	172,00	23,68	2,38
	σ	20,40	16,00	17,89	14,00			24,41	25,61		
WF _{office} ¹	\bar{P}_r	234,00	134,00	270,00	166,00	15,38	23,88	238,00	140,00	1,71	4,48
	σ	42,00	20,10	44,05	28,35			36,28	12,65		
CR _{office}	\bar{P}_r	226,00	144,00	256,00	154,00	13,27	6,94	230,00	152,00	1,77	5,55
	σ	18,00	12,00	33,23	22,00			20,49	9,80		

Poboljšanje otpornosti kod spojeva s nano-SiO₂ PVAc adhezivom u većini slučajeva nešto je veće u odnosu na spojeve s nano-TiO₂ PVAc adhezivom. Poboljšanje otpornosti prilikom

dodavanja silika nanočestica je 3,57% – 22,81% u uzdužnom smjeru toka vlaknaca (MD), odnosno 6% – 23,88% u poprečnom smjeru (CD). Dodavanjem nanočestica titan-dioksida otpornost je poboljšana za 1,71% - 23,68% u uzdužnom (MD), odnosno 2,38% - 9,10% u poprečnom (CD) smjeru toka vlaknaca. Rezultati svih pojedinačno prevedenih mjerenja otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje nalaze se u Prilogu 1. (Tablice P4.59. – P4.73.).

Uzimajući u obzir svojstva papira navedena u Tablici 3.2., zaključuje se da hrapavost papira najviše utječe na otpornost adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe odabranih PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva. Adhezijski spojevi veće hrapavosti (CW, CR_{office}, WFU, WF_{office}¹, WFC) ostvaruju i veću otpornost na ljuštenje.



Slika 4.22. Usporedba otpornosti ispitivanih adhezijskih spojeva na ljuštenje u ovisnosti o vrsti papira i adheziva (MD/CD)

Na Slici 4.22. prikazana je usporedba otpornosti ispitivanih adhezijskih spojeva, za oba smjera toka vlaknaca, ovisno o vrsti korištenih papira i adheziva. Dodatkom SiO₂ nanočestica u PVAc adheziv najviše je poboljšanja otpornost CW adhezijskih spojeva u uzdužnom smjeru toka vlaknaca (22,81%), odnosno WF_{office}¹ adhezijskih spojeva u poprečnom smjeru toka vlaknaca (23,88%). Dodavanjem TiO₂ nanočestica, u uzdužnom smjeru ponovno je najviše poboljšana otpornost CW adhezijskih spojeva (23,68%), dok je u poprečnom smjeru najviše poboljšana otpornost WFU adhezijskih spojeva (9,1%).

4.9. Određivanje kvalitete bešavno uvezanih knjiga vizualnom evaluacijom uz određivanje faktora krutosti papira

Stupanj kontrole otvaranja knjige, uz čvrstoću uveza, uvelike utječe na kvalitetu gotovih proizvoda i zadovoljstvo krajnjih korisnika. Fotografijama reprezentativnih uzoraka svih petnaest ispitivanih skupina (Slika 4.23.) pridružene su oznake i ocjene vizualne evaluacije (Tablica 4.23.), prethodno definirane u Tablici 3.7.



Slika 4.23. Vizualna evaluacija lakoće otvaranja bešavno uvezanih knjižnih blokova ovisno o vrsti papira (WFU, WFC, CW, WF_{office}¹ i CR_{office}) i adheziva (PVAc, nano-SiO₂ PVAc i nano-TiO₂ PVAc)

Tablica 4.23. Vizualna evaluacije lakoće otvaranja i ukupnog vizualnog dojma knjižnog bloka

		VRSTA ADHEZIVA		
		PVAc	PVAc + 1% SiO ₂	PVAc + 1% TiO ₂
VRSTA PAPIRA	WFU	F*	K***	K*
	WFC	P*	P*	P**
	CW	F**	K**	K**
	WF _{office} ¹	K**	K***	K**
	CR _{office}	K**	K*	K**

Na temelju rezultata vizualne evaluacije prikazane u Tablici 4.23., zaključuje se kako na lakoću otvaranja knjižnih blokova i rezultate vizualne evaluacije uvelike utječe faktor krutosti korištene vrste papira u CD smjeru (Tablica 4.24.). Rezultati svih pojedinačnih mjerenja faktora krutosti nalaze se u Prilogu 1 (Tablica P4.74.). Također, snimljene fotografije i rezultati vizualne evaluacije jasno pokazuju da različite kombinacije adheziva i papira uzrokuju velike razlike u ponašanju listova papira pri otvaranju ispitivanih knjižnih blokova.

Tablica 4.24. Faktor krutosti korištenih papira (CD)

DF					
	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	CR _{office}
\overline{DF}	14,93	13,79	16,19	12,93	11,08
σ	0,581	0,630	0,677	0,744	0,656

Papiri s većim faktorom krutosti (*DF*) ostaju uspravni prilikom otvaranja knjige (imaju fiksni hrbat), odnosno krajnji korisnici moraju upotrijebiti silu kako bi knjiga samostalno ostala otvorena. Navedenu tvrdnju potvrđuju fotografije WFU i CW knjižnih blokova prilikom upotrebe nemodificiranog PVAc adheziva. Ukoliko se knjižni blokovi potpuno otvaraju, kao kod WFC knjižnog bloka, adhezijskih spoj među uveznim jedinicama izložen je silama ljuštenja što uzrokuju slabljenje i/ili potpuno uništenje linije veza. Kontrolirani hrbat, kao najbolja opcija, prisutan je pri otvaranju većine ispitivanih skupina knjižnih blokova.

Iako većina ispitivanih skupina knjižnih blokova pokazuje kontrolirano otvaranje knjige, samo dvije skupine imaju najvišu ocjenu (K***) – kontrolirano otvaranje uz vrlo dobru ocjenu za sveukupni vizualni dojam (WFU + PVAc + 1% SiO₂; WF_{office}¹ + PVAc + 1% SiO₂). Dodatak obiju vrsta nanočestica pozitivno djeluje na stupanj kontrole otvaranja knjige, ali i na ukupni vizualni dojam ispitivanih knjižnih blokova.

4.10. Usporedba elastičnosti PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva

Ispitivanje elastičnosti adheziva započinje odabirom pet epruveta, svih vrsta adheziva, provjerom njihovih dimenzija – širine (w) i debljine (t). Dimenzije svih odabranih epruveta nalaze se u Prilogu 1. (Tablice P4.75. – P4.80.), zajedno s izračunom površine (S) epruvete adheziva na koju djeluje naprezanje (Tablice P4.81. – P4.83.). Prosječna širina epruveta PVAc adheziva je $19,99 \pm 0,217$ mm, nano-SiO₂ PVAc adheziva $19,96 \pm 0,147$ mm, a nano-TiO₂ PVAc adheziva $19,98 \pm 0,167$ mm. Prosječna debljina epruveta PVAc adheziva je $0,96 \pm 0,031$ mm, nano-SiO₂ PVAc adheziva $0,92 \pm 0,041$ mm, a nano-TiO₂ PVAc adheziva $0,98 \pm 0,020$ mm.

Duljine istezanja (l) epruveta adheziva prilikom vlačnog naprezanja pri silama od 0 N, 80 N, 90 N, 100 N, 110 N, 120 N i 130 N prikazane su u Prilogu 1 (Tablica P4.84.). Na temelju duljine istezanja epruveta adheziva izračunava se naprezanje (σ) i deformacija epruvete adheziva (ϵ) (Tablice 4.25. – 4.27.).

Tablica 4.25. Naprezanje (σ) i deformacija epruvete (ϵ) PVAc adheziva

PVAc EPRUVETA ADHEZIVA													
1		2		3		4		5		$\bar{\sigma}$	σ	$\bar{\epsilon}$	ϵ
σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3,797	0,133	3,893	0,100	3,879	0,167	3,769	0,233	3,793	0,167	3,826	0,050	0,160	0,044
4,271	0,433	4,379	0,300	4,363	0,333	4,240	0,400	4,267	0,467	4,304	0,056	0,387	0,062
4,746	1,567	4,866	1,600	4,848	1,433	4,711	1,400	4,742	1,467	4,783	0,062	1,493	0,077
5,220	2,200	5,353	2,233	5,333	2,233	5,183	2,133	5,216	2,133	5,261	0,068	2,187	0,045
5,695	2,667	5,839	2,500	5,818	2,633	5,654	2,467	5,690	2,533	5,739	0,075	2,560	0,077

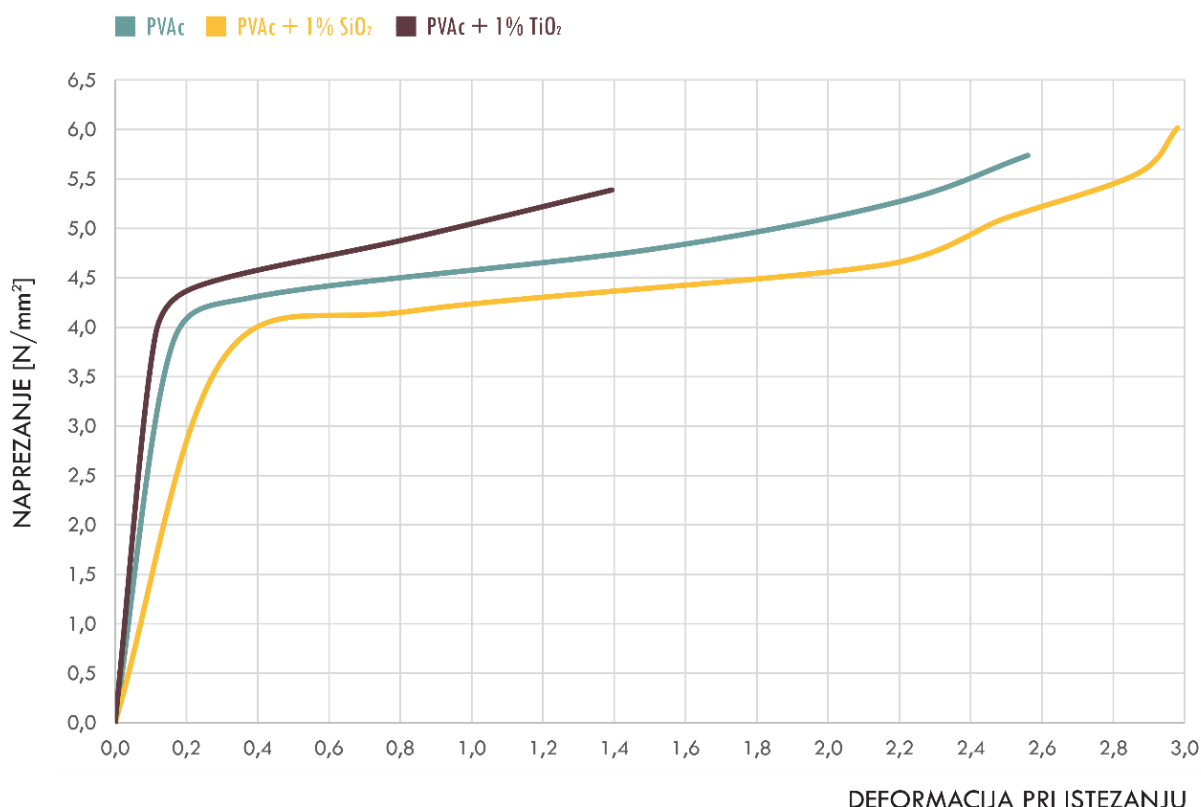
Tablica 4.26. Naprezanje (σ) i deformacija epruvete (ϵ) nano-SiO₂ PVAc adheziva

PVAc + 1% SiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA													
1		2		3		4		5		$\bar{\sigma}$	σ	$\bar{\epsilon}$	ϵ
σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3,777	0,333	3,718	0,367	3,678	0,233	3,631	0,300	3,702	0,300	3,701	0,048	0,307	0,044
4,249	0,700	4,183	0,867	4,138	0,933	4,085	0,867	4,165	0,800	4,164	0,054	0,833	0,079
4,722	2,200	4,648	2,200	4,598	2,267	4,539	2,033	4,627	2,067	4,627	0,060	2,153	0,088
5,194	2,400	5,113	2,567	5,058	2,500	4,993	2,500	5,090	2,467	5,089	0,066	2,487	0,054
5,666	2,933	5,578	2,967	5,518	2,867	5,446	2,767	5,553	2,800	5,552	0,072	2,867	0,076
6,138	3,033	6,042	3,100	5,978	2,967	5,900	2,867	6,015	2,933	6,015	0,078	2,980	0,081

Tablica 4.27. Naprezanje (σ) i deformacija epruvete (ϵ) nano-TiO₂ PVAc adheziva

PVAc + 1% TiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA													
1		2		3		4		5		$\bar{\sigma}$	σ	$\bar{\epsilon}$	ϵ
σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ	σ [N/mm ²]	ϵ				
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3,903	0,067	3,925	0,100	3,892	0,167	3,937	0,167	3,935	0,067	3,918	0,018	0,113	0,045
4,391	0,200	4,416	0,200	4,378	0,267	4,429	0,300	4,427	0,167	4,408	0,020	0,227	0,049
4,879	0,833	4,907	0,767	4,865	0,933	4,921	0,900	4,919	0,700	4,898	0,022	0,827	0,085
5,367	1,333	5,397	1,367	5,351	1,433	5,413	1,500	5,411	1,333	5,388	0,025	1,393	0,065

Na Slici 4.24. prikazani su dijagrami naprezanja karakteristični za tri ispitivane vrste adheziva.



Slika 4.24. Dijagrami naprezanja za PVAc, nano-SiO₂ PVAc i nano-TiO₂ PVAc adheziv

S obzirom na površine ispod prikazanih karakterističnih dijagrama naprezanja, koje predstavljaju žilavost materijala (U_T), jasno je vidljivo da nano-SiO₂ PVAc adheziv ima veću elastičnost u usporedbi s ostalim ispitivanim vrstama adheziva, posebice u usporedbi s nano-TiO₂ PVAc adhezivom. Točnim izračunom površine ispod dijagrama naprezanja (AUC_{total}) moguće je i brojčano prikazati odnos žilavosti ispitivanih adheziva (Tablica 4.28.). Veća površina ispod krivulje naprezanja ekvivalentna je većoj žilavosti materijala.

Elastičnost ispitivanih adheziva uspoređuje se i na temelju izračuna Youngovog modula elastičnosti (E), naprezanja na granici linearnosti (σ_l), naprezanja u točki kidanja epruvete adheziva (σ_f) te deformaciji prilikom kidanja epruvete adheziva (ε_f) (Tablica 4.29.). Opširniji prikaz rezultata, odnosno izračun navedenih parametara za svaki pojedinačno ispitivani uzorak epruveta adheziva, nalazi se u Prilogu 1 (Tablice P4.85. – P4.87.).

Tablica 4.28. Izračun površine ispod karakterističnih dijagrama naprezanja, odnosno žilavosti PVAc, nano-SiO₂ PVAc i nano-TiO₂ PVAc adheziva (U_T)

	$y_{n-1}+y_n$	x_n-x_{n-1}	AUC linear	AUC total = U_T [MPa]
PVAc	0,000	0,000	0,000	11,79
	3,820	0,160	0,306	
	8,124	0,227	0,922	
	9,087	1,106	5,025	
	10,044	0,694	3,485	
	11,000	0,373	2,052	
nano-SiO ₂ PVAc	0,000	0,000	0,000	12,74
	3,701	0,307	0,568	
	7,865	0,526	2,068	
	8,792	1,320	5,803	
	9,717	0,334	1,623	
	10,641	0,380	2,022	
	11,567	0,113	0,654	
nano-TiO ₂ PVAc	0,000	0,000	0,000	6,40
	3,918	0,113	0,221	
	8,326	0,114	0,475	
	9,306	0,600	2,792	
	10,286	0,566	2,911	

Tablica 4.29. Youngov modul elastičnosti (E), naprezanje na granici linearnosti (σ_l), naprezanje u točki kidanja epruvete adheziva (σ_f) i deformacija prilikom kidanja epruvete adheziva (ε_f) za PVAc, nano-SiO₂ PVAc i nano-TiO₂ PVAc adheziv

	PVAc	PVAc + 1% SiO ₂	PVAc + 1% TiO ₂
E [GPa]	0,031 ± 0,011	0,015 ± 0,003	0,043 ± 0,020
σ_l [MPa]	3,080 ± 0,098	2,760 ± 0,150	3,560 ± 0,233
σ_f [MPa]	5,739 ± 0,075	6,015 ± 0,078	5,420 ± 0,048
ε_f [%]	256,0 ± 7,71	298,0 ± 8,04	139,3 ± 6,47
U_T [MPa]	11,672 ± 0,437	12,740 ± 0,499	6,481 ± 0,244

Elastičnost adheziva je veća kada su Youngov modul elastičnosti (E) i naprezanje na granici linearnosti (σ_l) manji, a naprezanje u točki kidanja epruvete adheziva (σ_f) i deformacija prilikom kidanja epruvete adheziva (ε_f) veći. Na temelju prikazanih rezultata zaključuje se kako se elastičnost PVAc adheziva dodatkom 1% SiO₂ nanočestica povećava (za 9,15% na temelju U_T), a dodatkom 1% TiO₂ nanočestica znatno smanjuje (za 44,47% na temelju U_T).

4.11. Usporedba boje PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva

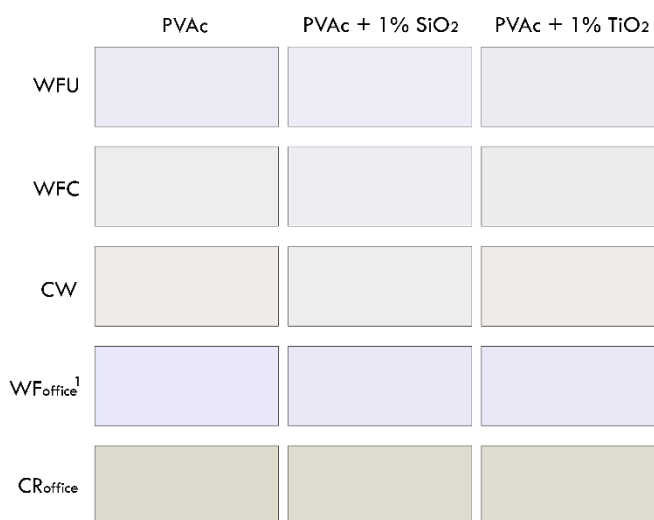
Kolorimetrijske vrijednosti (L^* , a^* i b^*) papirnih adherenata s PVAc i nanomodificiranim PVAc adhezivima prikazane su u Tablici 4.30., zajedno s ukupnom razlikom u boji između papirnih adherenata s PVAc adhezivom i papirnih adherenata s nanomodificiranim PVAc

adhezivima ($CIEDE_{2000}[\text{nano-SiO}_2 \text{ PVAc}]$ i $CIEDE_{2000}[\text{nano-TiO}_2 \text{ PVAc}]$). Opširniji prikaz kolorimetrijskih vrijednosti, za sve izmjerene uzorke, prikazan je u Prilogu 1 (Tablice P4.88. – P4.90.).

Tablica 4.30. Kolorimetrijske vrijednosti (L^* , a^* , b^*) papirnih adherenata s PVAc i nanomodificiranim PVAc adhezivima i ukupna razlika u boji ($CIEDE_{2000}$)

	WFO			WFC			CW			WF _{office} ¹			CR _{office}		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
PVAc	93,20	1,51	-4,76	93,53	0,85	-1,25	93,18	0,91	1,05	92,32	2,65	-8,66	86,90	0,04	6,42
PVAc + 1 % SiO ₂	93,51	1,49	-5,07	93,77	0,94	-1,82	93,80	0,83	0,74	92,71	2,56	-8,56	87,67	0,03	5,64
PVAc + 1 % TiO ₂	93,35	0,98	-3,14	93,32	0,66	-0,57	93,35	0,62	1,76	91,89	2,22	-7,49	87,37	-0,11	5,89
$CIEDE_{2000}(\text{nano-SiO}_2 \text{ PVAc})$	0,33			0,57			0,49			0,27			0,79		
$CIEDE_{2000}(\text{nano-TiO}_2 \text{ PVAc})$	1,51			0,71			0,82			0,99			0,56		

Na temelju izračunate ukupne razlike u boji ($CIEDE_{2000}$) evidentno je da je promjena boje adheziva nešto veća prilikom dodatka TiO₂ nanočestica, ali i da razlika između boje PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva nanesenih na odabrane papirne podloge, nakon sušenja, nije vidljiva golim okom (Slika 4.25.).

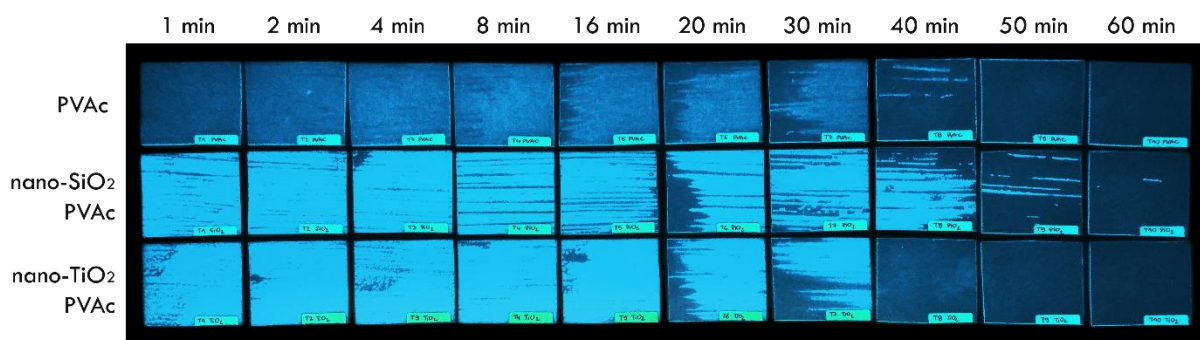


Slika 4.25. Boja ispitivanih papirnih adherenata s PVAc i nanomodificiranim PVAc adhezivima

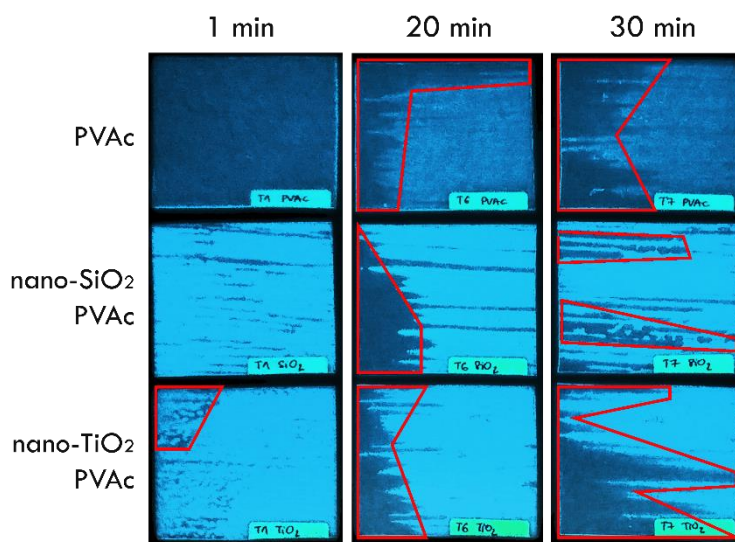
Vrijednosti razlike u boji za nano-SiO₂ PVAc adheziv je 0,27 – 0,79, dok je razlika u boji nano-TiO₂ PVAc adheziva 0,56 - 1,51. S obzirom na dobivene rezultate i vizualnu evaluaciju boje uzoraka, moguće je zaključiti da su nanomodificirani PVAc adhezivi, kao i originalni PVAc adheziv, pogodni i za izradu proizvoda u kojemu je linija lijepljenja vidljiva, odnosno da boja adheziva neće utjecati na izgled gotovog proizvoda.

4.12. Usporedba brzine sušenja PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva

Deset različitih vremenskih intervala sušenja ispitivanih adheziva prikazano je na Slici 4.26. Nakon sušenja u trajanju 48 h, uzorci adheziva prihvaćeni na PVC folijama promatraju se i fotografiraju pod UV svjetlom. Na fotografiji je jasno vidljivo da je sušenje nano-TiO₂ PVAc adheziva nešto brže u odnosu na PVAc adheziv, ali i da nano-SiO₂ PVAc adheziv ima produljeno vrijeme sušenje. Kako bi se detaljnije uočile razlike i lakše opisale promjene u brzini sušenja PVAc adheziva nakon dodatka nanočestica, na Slici 4.27. i Slici 4.28. označena su područja na koja se adheziv ne prihvaća nakon određenog vremenskog perioda sušenja, prilikom kratkog kontakta čiste PVC folije na T-alatu i PVC folije s nanosenim adhezivom.

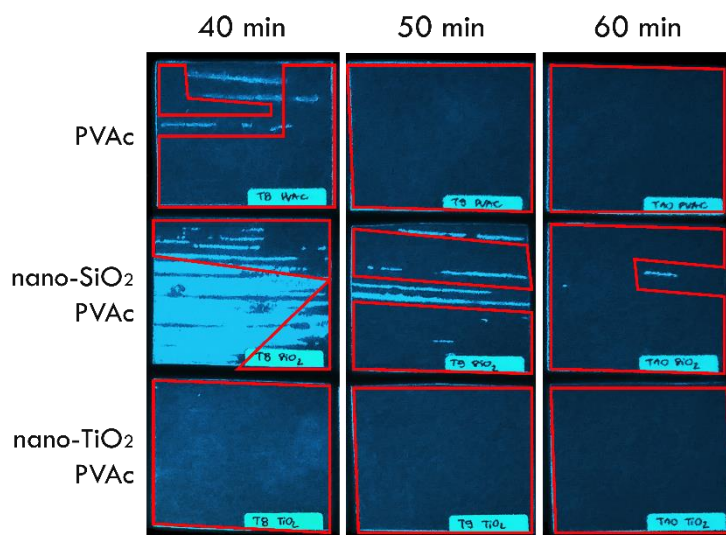


Slika 4.26. Fotografija uzoraka adheziva prihvaćenih na PVC folijama pod UV svjetlom za deset različitih vremenskih intervala sušenja (1 – 60 min)



Slika 4.27. Sušenje adheziva nakon 1 minute, 20 minuta i 30 minuta

Na Slici 4.27. vidi se da nakon vremenskog intervala od 1 minute započinje sušenje samo nano-TiO₂ PVAc adheziva, a tek nakon 20 minuta uočava se značajnije sušenje svih ostalih vrsta adheziva. Nakon 30 minuta vidljive su značajne razlike među promatranim adhezivima, pa se nano-TiO₂ PVAc adheziv i dalje brže suši u odnosu na ostale vrste adhezive. Nano-SiO₂ PVAc adheziv se sporije suši u odnosu na nemodificirani PVAc adheziv.



Slika 4.28. Sušenje adheziva nakon 40 minuta, 50 minuta i 60 minuta

Slika 4.28. pokazuje potpuno sušenje nano-TiO₂ PVAc adheziva nakon 40 minuta. PVAc adheziv se potpuno suši nakon 50 minuta, dok se nano-SiO₂ PVAc adheziv potpuno ne suši ni po isteku 60 minuta.

4.13. Usporedba otpornosti PVAc adhezijskih spojeva i nanomodificiranih PVAc adhezijskih spojeva na promjene temperature i vlage

Nakon određivanja otpornosti na ljuštenje adhezijskih spojeva s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima u standardnim uvjetima, 23 °C i 50% relativne vlažnosti zraka (Tablica 4.22.), određuje se njihova otpornost prilikom promjene temperature i vlage. U Tablici 4.31. prikazani su rezultati otpornosti ispitivanih adhezijskih spojeva na ljuštenje pri 63°C i 12% RH, odnosno 0 °C i 50% RH. Rezultati svih pojedinačno provedenih mjerenja nalaze se u Prilogu 1. (Tablice P4.91. – P4.120.).

Smanjena otpornost na ljuštenje, u odnosu na rezultate dobivene u standardnim uvjetima, prisutna je kod svih ispitivanih uzoraka. Iz prikazanih rezultata zaključuje se da na smanjenje otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje više utječe snižavanje temperature u odnosu na

povećanje. Pri usporedbi otpornosti adhezijskih spojeva s obzirom na vrstu adheziva, nanomodificirani PVAc adhezivi i dalje imaju veću otpornost na ljuštenje, kao i u standardnim uvjetima. Prilikom promjene temperature i vlage najveću otpornost na ljuštenje pokazuju adhezijskih spojevi s nano-TiO₂ PVAc adhezivom.

Tablica 4.31. Otpornost (P_r) adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima povišene (63 °C; 12% RH) i smanjene (0 °C; 50% RH) temperature

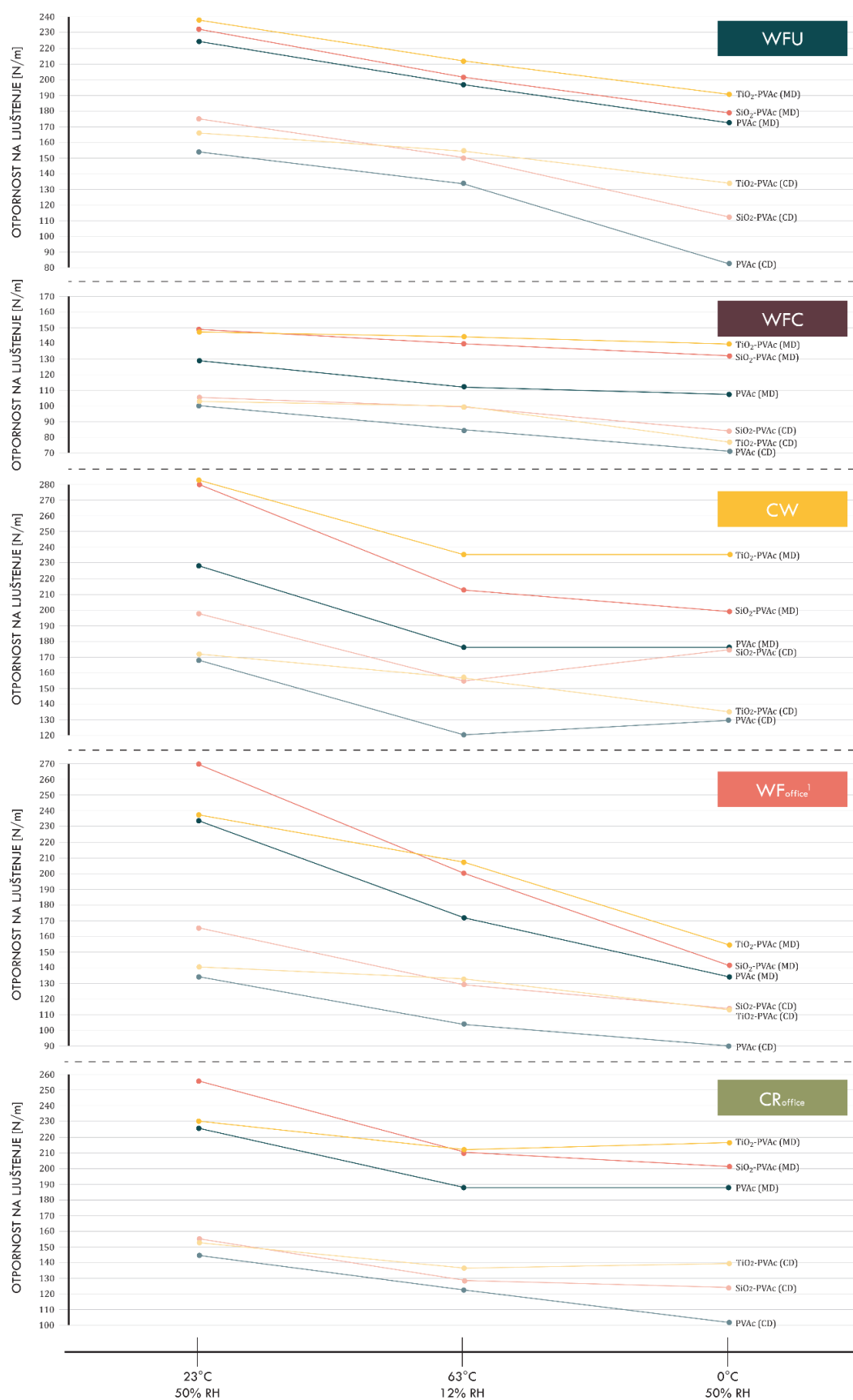
		63 °C; 12% RH						0 °C; 50% RH					
		PVAc		PVAc + 1% SiO ₂		PVAc + 1% TiO ₂		PVAc		PVAc + 1% SiO ₂		PVAc + 1% TiO ₂	
		P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
WFU	\bar{P}_r	198,00	134,00	204,00	152,00	214,00	156,00	174,00	84,00	182,00	114,00	194,00	136,00
	σ	28,91	9,17	17,44	13,27	25,38	17,44	25,38	8,00	14,00	18,00	28,36	23,32
WFC	\bar{P}_r	112,00	84,00	140,00	100,00	144,00	102,00	108,00	70,00	132,00	84,00	140,00	78,00
	σ	22,27	8,00	15,49	12,65	21,54	22,72	9,80	10,00	22,27	8,00	15,49	28,91
CW	\bar{P}_r	176,00	120,00	214,00	154,00	236,00	156,00	176,00	130,00	200,00	174,00	234,00	134,00
	σ	26,53	15,50	23,75	23,75	41,76	8,00	35,55	20,49	17,89	20,10	32,31	15,62
WF _{office} ¹	\bar{P}_r	172,00	104,00	200,00	130,00	208,00	132,00	134,00	90,00	140,00	114,00	154,00	112,00
	σ	16,00	8,00	23,66	13,42	23,66	22,27	15,62	13,42	36,88	12,81	22,00	22,27
CR _{office}	\bar{P}_r	188,00	122,00	210,00	128,00	212,00	136,00	188,00	102,00	202,00	124,00	216,00	138,00
	σ	27,13	14,00	27,20	20,40	13,27	14,97	18,33	6,00	28,91	8,00	30,72	18,87

Na temelju prikazanih rezultata izračunava se postotak smanjenja otpornosti ispitivanih adhezijskih spojeva na ljuštenje uslijed promjene temperature i vlage (Tablica 4.32.), u usporedbi s rezultatima otpornosti u standardnim uvjetima.

Tablica 4.32. Smanjenje otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje pri promjeni temperature i vlage (63 °C i 12% RH; 0 °C i 50% RH)

		63 °C; 12% RH						0 °C; 50% RH					
		PVAc		PVAc + 1% SiO ₂		PVAc + 1% TiO ₂		PVAc		PVAc + 1% SiO ₂		PVAc + 1% TiO ₂	
		smanjenje (MD) [%]	smanjenje (CD) [%]	smanjenje (MD) [%]	smanjenje (CD) [%]	smanjenje (MD) [%]	smanjenje (CD) [%]	smanjenje (MD) [%]	smanjenje (CD) [%]	smanjenje (MD) [%]	smanjenje (CD) [%]	smanjenje (MD) [%]	smanjenje (CD) [%]
WFU		-11,61	-12,99	-12,07	-13,64	-10,08	-7,14	-22,32	-45,45	-21,55	-35,23	-18,49	-19,05
WFC		-12,50	-16,00	-6,67	-5,66	-2,70	-1,92	-15,63	-30,00	-12,00	-20,75	-5,41	-25,00
CW		-22,81	-28,57	-23,57	-22,22	-16,31	-9,30	-22,81	-22,62	-28,57	-12,12	-17,02	-22,09
WF _{office} ¹		-26,50	-22,39	-25,93	-21,69	-12,61	-5,71	-42,74	-32,84	-48,15	-31,33	-35,29	-20,00
CR _{office}		-16,81	-15,28	-17,97	-16,88	-7,83	-10,53	-16,81	-29,17	-21,09	-19,48	-6,09	-9,21

U svrhu jednostavnije interpretacije rezultata, rezultati otpornosti na ljuštenje svih ispitivanih adhezijskih spojeva u standardnim uvjetima i prilikom promjene temperature i vlage grafički su prikazani na Slici 4.29.



Slika 4.29. Grafički prikaz otpornosti na ljuštenje svih ispitivanih adhezijskih spojeva u standardnim uvjetima (23 °C i 50% RH) te pri promjeni temperature i vlage (63 °C i 12% RH; 0 °C i 50% RH)

Pri povećanju temperature na 63 °C i smanjenju relativne vlažnosti zraka na 12%, otpornost PVAc adhezijskih spojeva na ljuštenje smanjila se za 11,61% - 28,57%. Smanjenje otpornosti nano-SiO₂ PVAc adhezijskih spojeva bilo je nešto niže, 5,66% - 25,93%. Adhezijski nano-TiO₂ PVAc spojevi pokazali su se najotpornijima na temperaturene promjene i promjene vlage sa smanjenjem od 1,92% do 16,31%. Prilikom smanjenju temperature na 0 °C i zadržavanja uvjeta relativne vlažnosti zraka, smanjenje otpornosti PVAc adhezijskih spojeva na ljuštenje bilo je 15,63% - 45,45%. Otpornost nano-SiO₂ PVAc adhezijskih spojeva na ljuštenje smanjila se za 12,00% - 48,15%, a nano-TiO₂ PVAc adhezijski spojevi opet su se pokazali najotpornijima sa smanjenjem od 5,41% do 35,29%. Temperaturene promjene i promjene vlage najmanje su utjecale na adhezijske spojeve s WFC papirom u oba smjera toka vlakana, a najviše na spojeve s WF_{office}¹ u uzdužnom, odnosno na spojeve s WFU papirom u poprečnom smjeru toka vlakana papira.

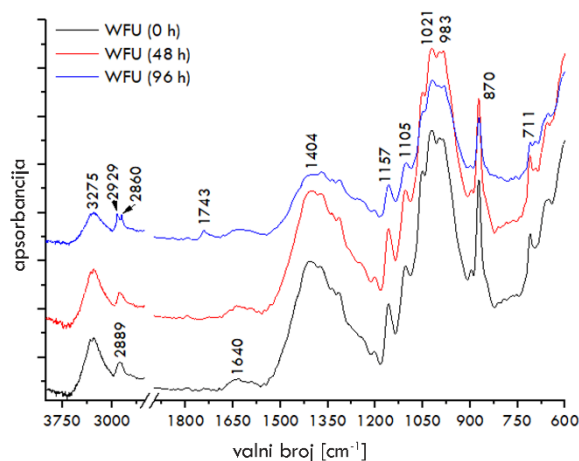
4.14. Usporedba otpornosti PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva na UV zračenje

Snimljeni FTIR spektri papirnih uzoraka (WFU, WFC, CW, WF_{office}¹ i CR_{office}) prije izlaganja i nakon izlaganja UV zračenju, u trajanju od 48 i 96 sati, prikazani su na Slikama 4.30. – 4.34. Na FTIR spektrima svih nepremazanih papira (WFU, CW, WF_{office}¹, CR_{office}) vidljive su karakteristične vibracijske vrpce celuloze (oko 1415 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹ – 983 cm⁻¹), kalcijeva karbonata (oko 870 cm⁻¹ i/ili 711 cm⁻¹) te adsorbirane vode (1640 cm⁻¹) [109]. Široka vrpca oko 3275 cm⁻¹, u spektrima spomenutih papira, odgovara istezanju OH skupina celuloze. Vibracijske vrpce oko 2880 cm⁻¹ najvjerojatnije pokazuju aditive u papiru [110]. Na FTIR spektrima premazanog papira (WFC) vidljive su karakteristične vrpce premaza papira kojeg čine kaolin i kalcijev karbonat. Široka vrpca oko 1383 cm⁻¹, kao i vrpce pri 3691 cm⁻¹, 1090 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹, 911 cm⁻¹ i 696 cm⁻¹, ukazuju na prisutnost kaolina u formulaciji premaza. Vibracijske vrpce na 870 cm⁻¹ i 711 cm⁻¹ mogu se pripisati vibraciji savijanja CO₃ [111].

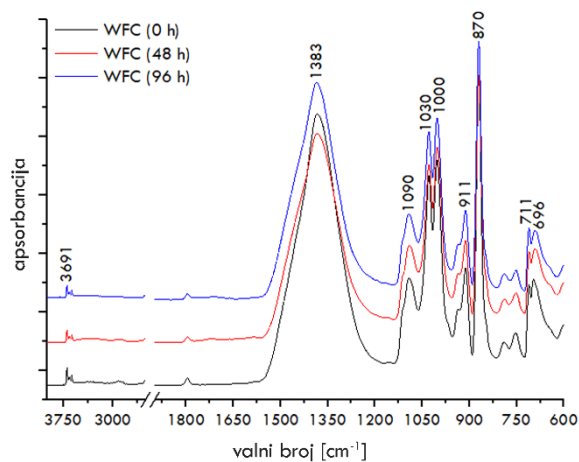
Tijekom procesa starenja papira, odnosno izlaganja UV zračenju, dolazi do formiranja oksidacijskih produkata razgradnje što rezultira formiranjem široke vrpce u spektralnom području od 1550 do 1700 cm⁻¹, gdje se pojavljuju karbonilne skupine. Karbonilne skupine će se pojaviti samo ako vibracije savijanja adsorbiranih molekula vode (1640 cm⁻¹) nisu prisutne, jer one mogu prikriti produkte oksidacije celuloze [112]. S obzirom da su adsorbirane molekule

vode prisutne kod svih vrsta nepremazanih papira (WFU, CW, WF_{office}¹, CR_{office}), vibracijske vrpce produkata razgradnje papira su maskirane.

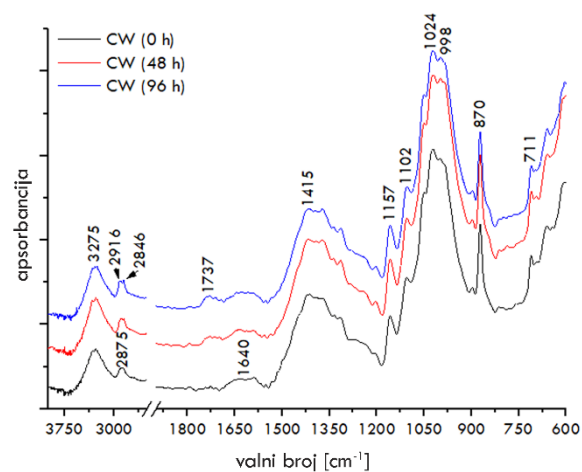
Apsorpcijske vrpce karboksilnih ili aldehidnih skupina celuloze, koje proizlaze iz otvorenih terminalnih glikopiranoznih prstenova ili oksidacije C-OH skupina, mogu se pojaviti iznad 1700 cm⁻¹ [113]. Nakon izlaganja nepremazanih papira UV zračenju u trajanju od 96 sati, takve apsorpcijske vrpce pojavljuju se na 1743 cm⁻¹ (WFU, WF_{office}¹), 1737 cm⁻¹ (CW) te 1722 cm⁻¹ (CR_{office}). Formiranje -COOH može ukazivati na konačno oksidacijsko stanje ugljikovih atoma u glukopiranoznim prstenovima celuloze [114]. Tijekom djelovanja UV zračenja, na nepremazane papire, vibracijska vrpca pri oko 2880 cm⁻¹ dijeli se na dvije – oko 2920 cm⁻¹ i 2850 cm⁻¹, vjerojatno zbog promjena u C-H lancima. Dodatne promjene u IR spektru ispitivanih papira tijekom UV zračenja se ne primjećuju. Najmanje ili gotovo nikakve promjene pokazuje premazani (WFC) papir što ukazuje na stabilnost premaza tijekom starenja.



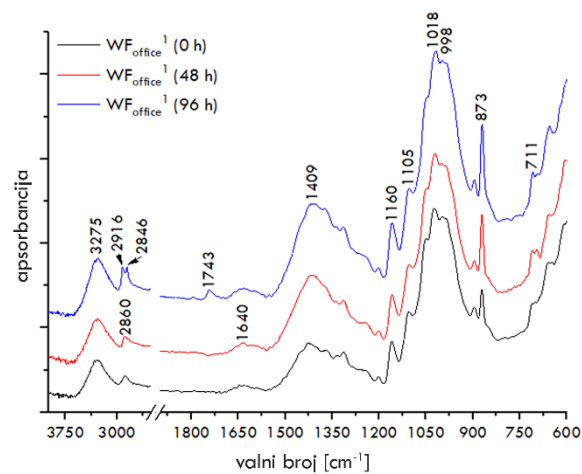
Slika 4.30. FTIR spektri WFU papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



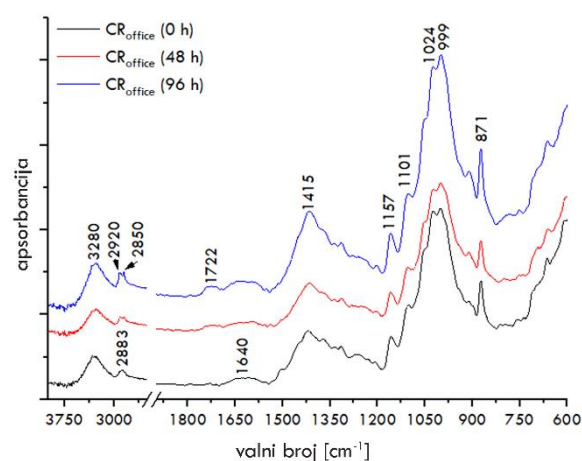
Slika 4.31. FTIR spektri WFC papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



Slika 4.32. FTIR spektri CW papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)

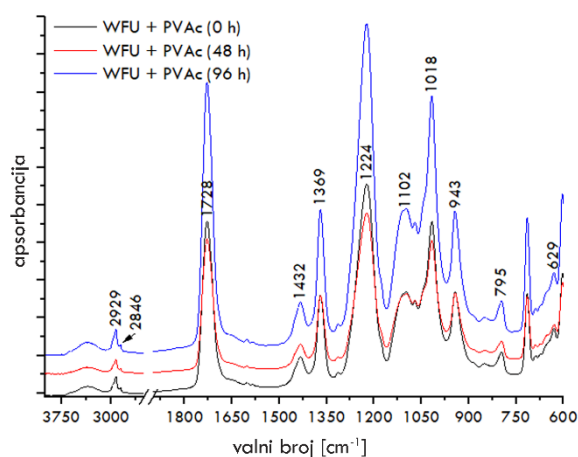


Slika 4.33. FTIR spektri WF_{office}¹ papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)

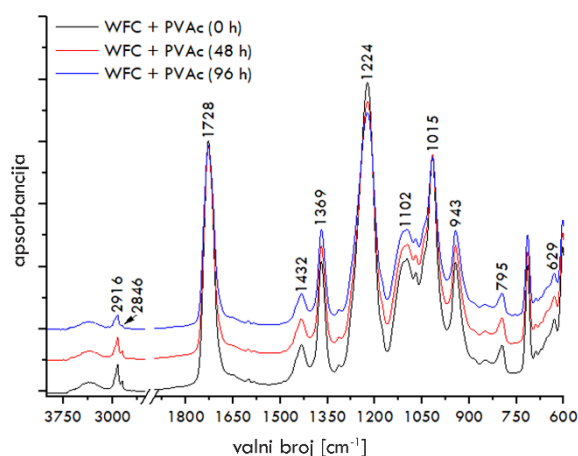


Slika 4.34. FTIR spektri CR_{office} papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)

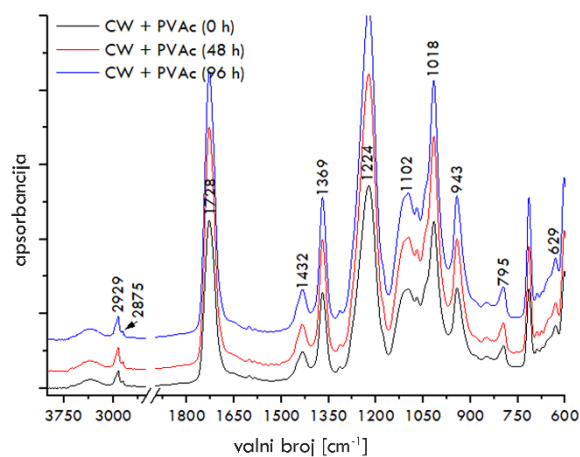
FTIR spektri papir-adheziv uzoraka, snimljeni na površini gdje se nalazi osušeni film PVAc ili nanomodificiranih PVAc adheziva, prije i nakon izlaganja UV zračenju u trajanju od 48 i 96 sati, prikazani su na Slikama 4.35. – 4.49. Papir je u potpunosti prekriven adhezivom te snimljeni spektri pokazuju IR spektar PVAc ili nanomodificiranih PVAc adheziva. Vibracijske vrpce u rasponu od 2935 do 2843 cm^{-1} odgovaraju CH, CH_2 i CH_3 grupi vibracijskih istezanja karakterističnim za PVAc adhezive [107]. Vibracija rastezanja karbonilne skupine estera ($\text{C}=\text{O}$) acetatnih molekula pri 1728 cm^{-1} nadopunjena je s dvije manje intenzivne vrpce na 1432 cm^{-1} i 1369 cm^{-1} , što odgovara asimetričnim i simetričnim vibracijama savijanja CH_3 skupina. Vibracijska vrpca na 1224 cm^{-1} odgovara asimetričnom načinu istezanja $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ esterske skupine PVAc-a, a slijede ju vrpce na oko 1097 cm^{-1} i 1016 cm^{-1} , te manje intenzivna na 943 cm^{-1} . Uz to, vidljivi su i manje intenzivni vrhovi C-H vibracije ljuljanja pri 795 cm^{-1} i 629 cm^{-1} [84], [108].



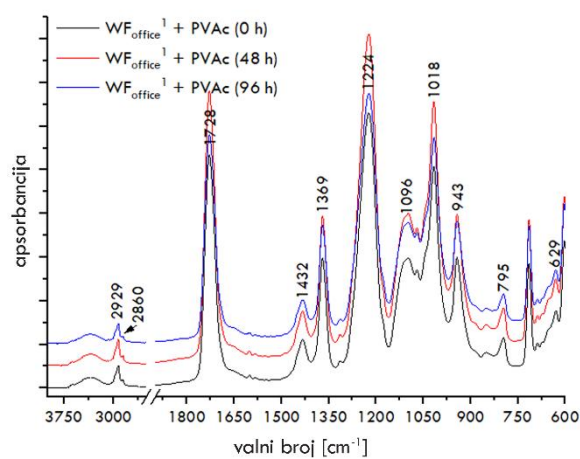
Slika 4.35. FTIR spektri WFU - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



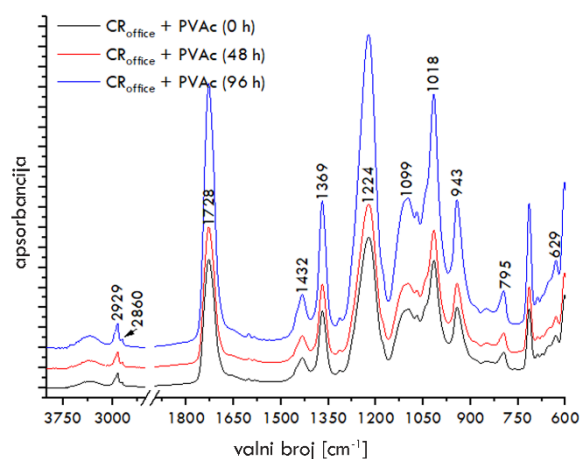
Slika 4.36. FTIR spektri WFC - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



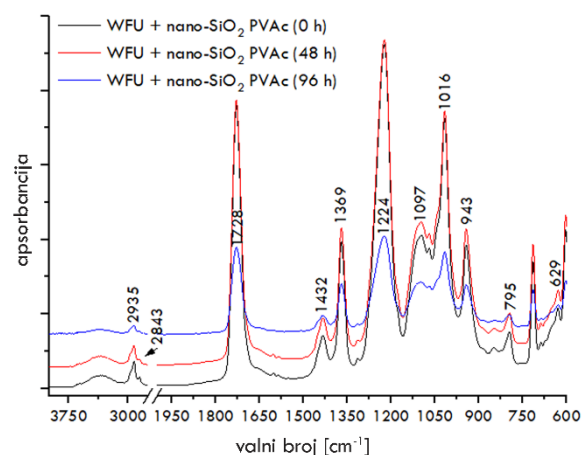
Slika 4.37. FTIR spektri CW - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



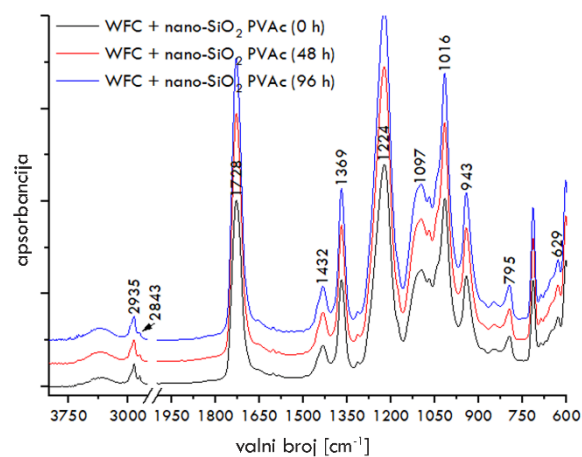
Slika 4.38. FTIR spektri WF_{office}¹ - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



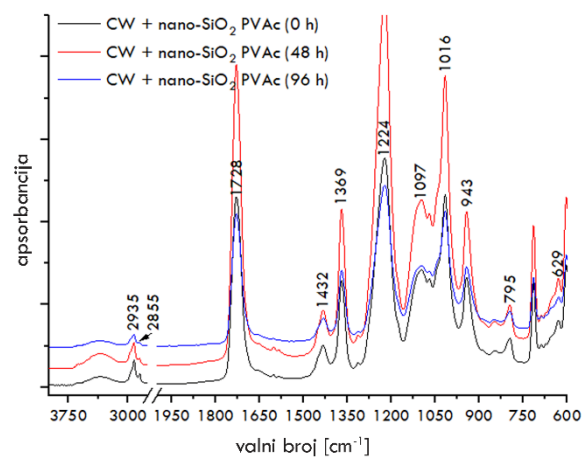
Slika 4.39. FTIR spektri CR_{office} - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



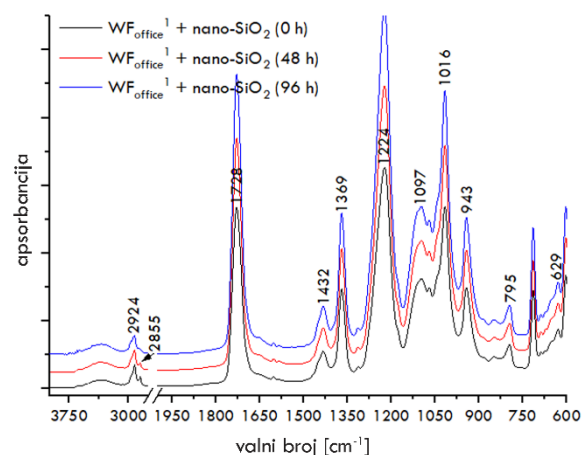
Slika 4.40. FTIR spektri WFU - nano-SiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



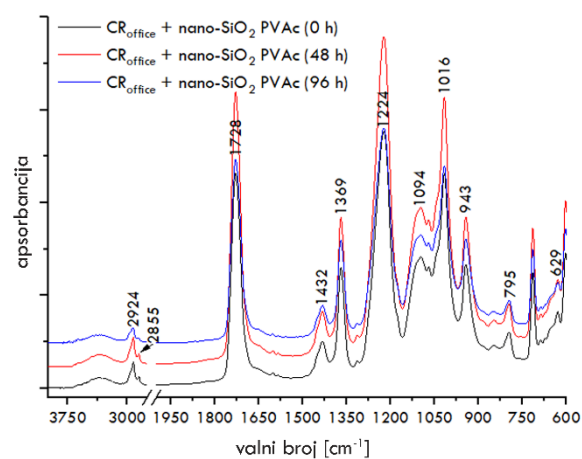
Slika 4.41. FTIR spektri WFC - nano-SiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



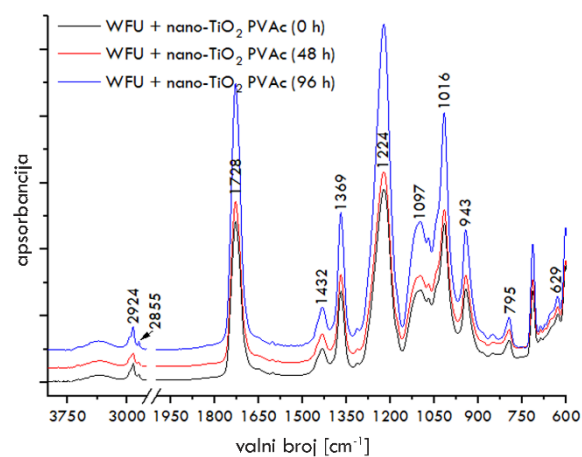
Slika 4.42. FTIR spektri CW - nano-SiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



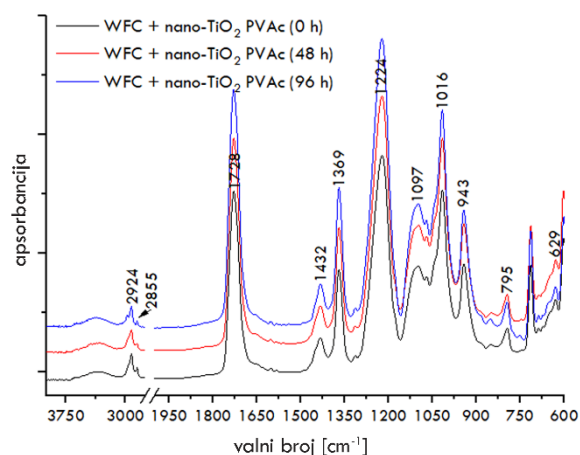
Slika 4.43. FTIR spektri WF_{office}¹ - nano-SiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



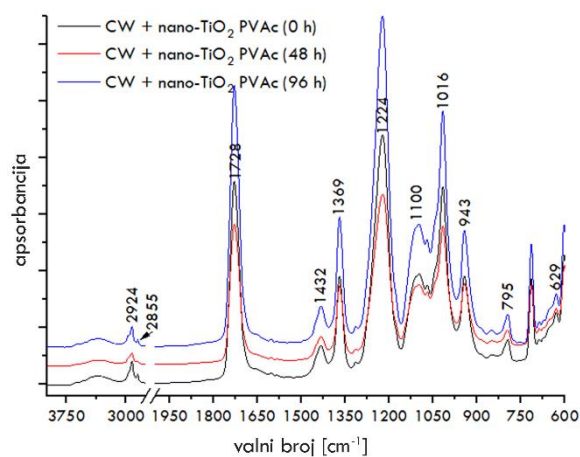
Slika 4.44. FTIR spektri CR_{office} - nano-SiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



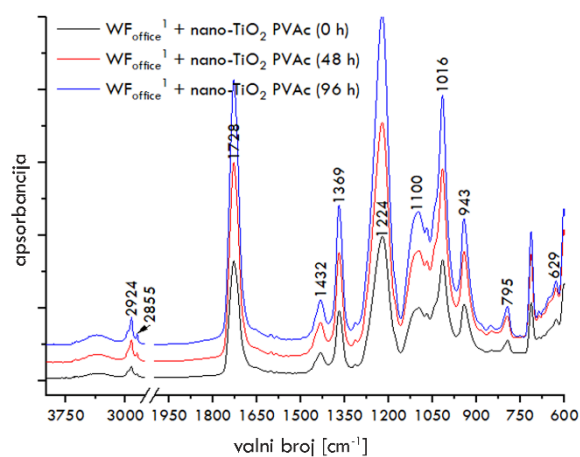
Slika 4.45. FTIR spektri WFU - nano-TiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



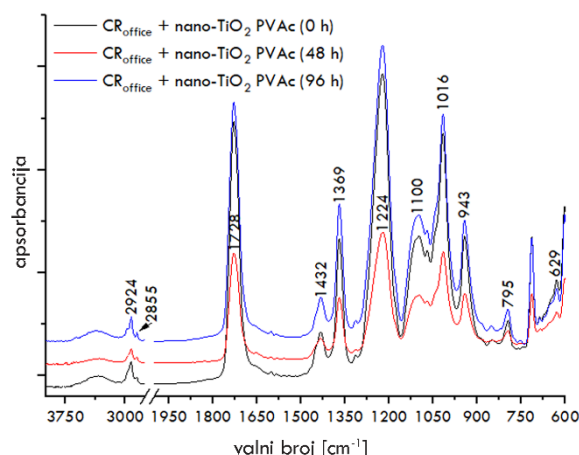
Slika 4.46. FTIR spektri WFC - nano-TiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



Slika 4.47. FTIR spektri CW - nano-TiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



Slika 4.48. FTIR spektri WF_{office}¹ - nano-TiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)



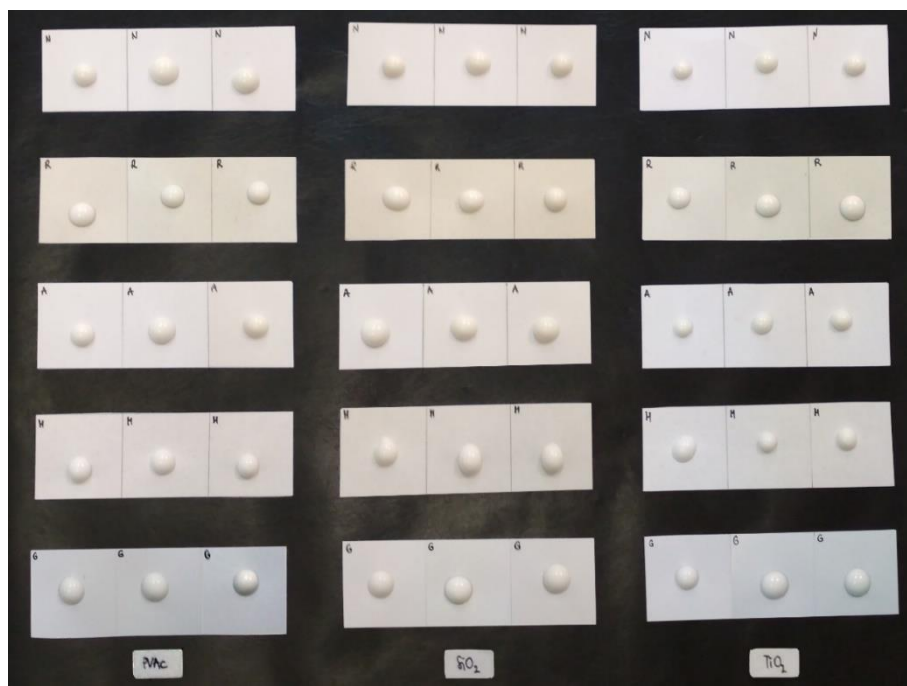
Slika 4.49. FTIR spektri CR_{office} - nano-TiO₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)

Modifikacijom PVAc adheziva nanočesticama silike i titan-dioksida nikakve značajnije promjene u IR spektrima nisu uočene. Također, tijekom izlaganja papir-adheziv uzoraka UV zračenju u trajanju od 48 i 96 sati nisu uočene značajnije promjene u IR spektrima, što ukazuje na relativnu stabilnost PVAc filma na površini papira prema UV zračenju za odabrano vrijeme izlaganja. Postojeće istraživanje stabilnosti PVAc filma na utjecaje starenja, odnosno UV zračenja [85], u skladu je s donesenim zaključcima.

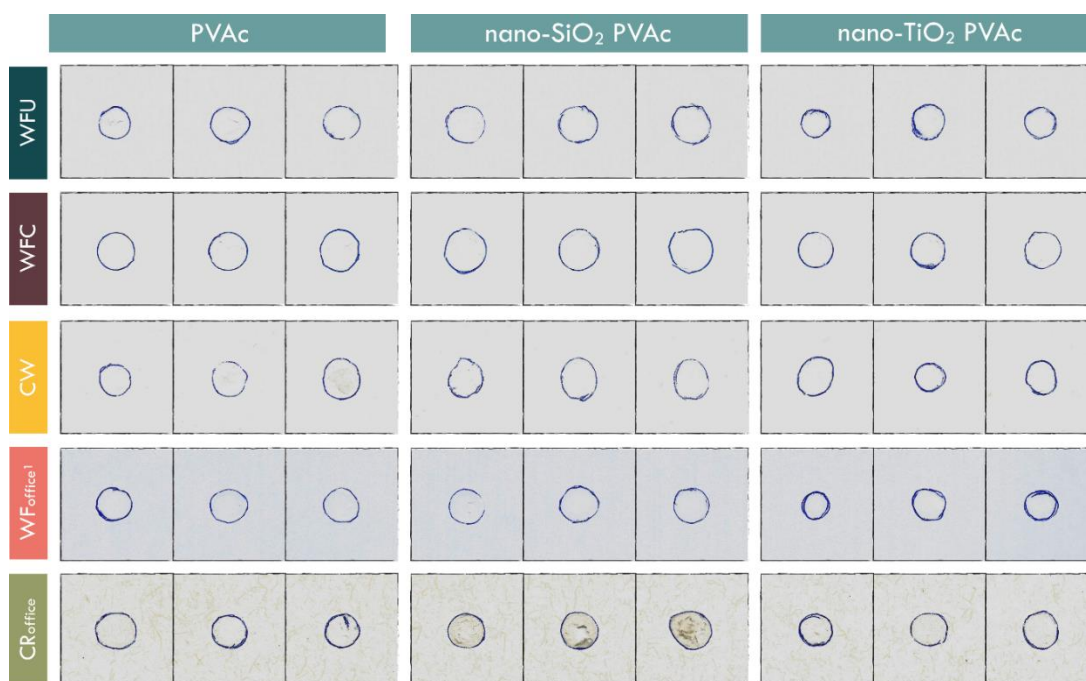
4.15. Prijedlog jednostavne metode brzog odabira kompatibilnijeg PVAc adheziva

S obzirom da se polivinil-acetatni adhezivi upotrebljavaju u pojedinačnoj proizvodnji i proizvodnji malih naklada, krajnji korisnici ove vrste adheziva najčešće nisu kemičari i ne mogu si priuštiti detaljne usluge ispitivanja kompatibilnosti materijala. Također, krajnji korisnici (knjigoveže) najčešće nisu upoznati s pojmovima koji se koriste u tehnologiji adheziva te se oslanjaju na informacije proizvođača prilikom njihovog odabira. Stoga, na temelju usporedbe rezultata čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjižnih blokova, prilikom korištenja jedne od tri istraživane vrste PVAc adheziva (PVAc, nano-SiO₂ PVAc i nano-TiO₂ PVAc), te ovisno o vrsti papirnih adherenata (WFU, WFC, CW, WF_{office}¹ i CR_{office}), predlaže se metoda brze provjere na temelju koje je moguće odabrati adheziv kompatibilniji s odabranim papirnim adherentom. Metoda brzog odabira temelji se na promatranju ponašanja kapljice adheziva na odabranom papirnom adherentu te izračunu površine, odnosno na temelju usporedbe veličine širenja kapljica nakon njihovog potpunog otvrdnjavanja.

Nakon odabira papirnog adherenta i različitih vrsta adheziva koje se međusobno žele usporediti, potrebno je pipetom ispustiti kapljicu adheziva od 0,1 mL na više različitih mjesta (3 mjesta), za sve vrste adheziva. Na Slici 4.50. prikazan je izgled kapljica adheziva nakon 180 minuta sušenja, odnosno širenja kapljica.



Slika 4.50. Kapljice PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva na odabranim papirnim adherentima nakon 180 minuta sušenja



Slika 4.51. Skenirani uzorci obruba kapljica svih ispitivanih papir-adheziv kombinacija

Nakon potpunog sušenja kapljica adheziva (48 h), rubovi kapljica obrubljuju se olovkom, a potom se kapljice skalpelom otklanjaju s površine adherenata. Kako bi se izmjerila površina širenja kapljica uzorci se skeniraju (Slika 4.51.) te se u programu za obradu slike (Adobe Photoshop) svakoj kapljici pridružuje broj piksela koje ona zauzima (Tablica P4.121.). Na temelju broja piksela kapljica i broja piksela kvadrata poznatih dimenzija (1,5 x 1,5 cm; 128881 px), izračunavaju se površine svih skeniranih kapljica (Tablica P4.122.). Sažeti prikaz rezultata površina kapljica prikazan je u Tablici 4.33.

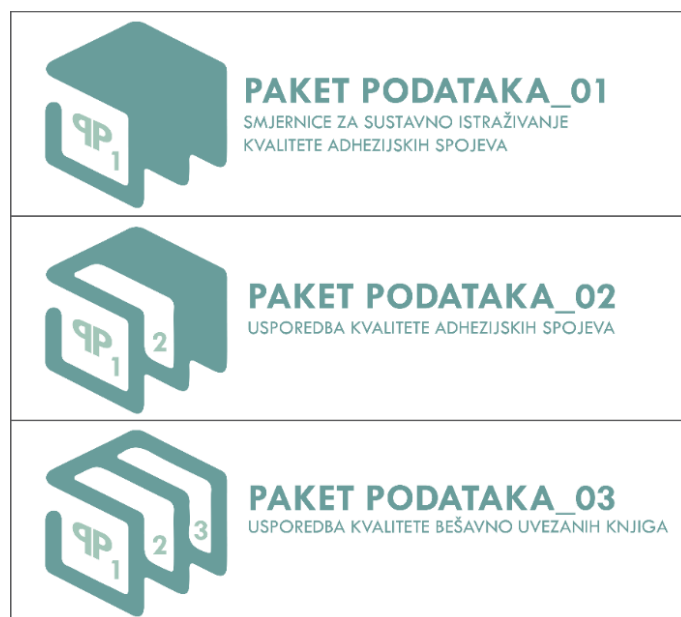
Tablica 4.33. Površine skeniranih kapljica PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva na različitim papirnim adherentima

		POVRŠINA [cm ²]		
		PVAc	PVAc + 1% SiO ₂	PVAc + 1% TiO ₂
WFU	\bar{p}	0,148	0,180	0,109
	σ	0,016	0,009	0,017
WFC	\bar{p}	0,187	0,227	0,154
	σ	0,012	0,016	0,009
CW	\bar{p}	0,156	0,172	0,128
	σ	0,027	0,015	0,032
WF _{office} ¹	\bar{p}	0,146	0,159	0,097
	σ	0,009	0,005	0,019
CR _{office}	\bar{p}	0,170	0,199	0,147
	σ	0,007	0,017	0,006

Jedna od glavnih predispozicija za ostvarivanje uspješnog adhezijskog spoja je dobro močenje adherenta adhezivom, čime se omogućava i mehaničko sidrenje adheziva (penetracija). Usporedbom površina skeniranih kapljica i rezultata čvrstoće uveza (Tablice 4.17. – 4.21.), zaključuje se kako opisana metoda omogućava brzu usporedbu učinkovitosti ispitivanih adheziva pri apliciranju na odabrani papirni adherent. S obzirom da na čvrstoću uveza uvelike utječe i sastav papira, njegova površinska hrapavost te mehanička čvrstoća, ovom metodom nije moguće usporediti učinkovitost svih ispitivanih papir-adheziv kombinacija već samo kombinacija različitih vrsta adheziva na istom papirnom adherentu. Metodom brzog odabira najveću površinu skeniranih kapljica imaju kapljice nano-SiO₂ PVAc adheziva na svim vrstama papirnih adherenata, odnosno od nano-SiO₂ PVAc adheziva očekuje se najveća učinkovitost. Nemodificirani PVAc adhezivi, kao i kod rezultata čvrstoće uveza, učinkovitiji su u odnosu na nano-TiO₂ PVAc adhezive.

4.16. Izrada jednostavne baze podataka

Vizualizacija podataka temeljena na rezultatima svih prethodno provedenih istraživanja vrši se u Microsoft Excel programu, u .xlsm formatu. Ugrađivanjem prilagođenih lista, dohvaćanjem i sortiranjem podataka *LOOKUP* funkcijom pretraživanja te isticanjem informacija pomoću uvjetnog oblikovanja, oblikuju se tri paketa podataka (Slika 4.52.). Paketi podataka spremni za korištenje nalaze se u Prilogu 6.




Slika 4.52. Paketi podataka rezultata istraživanja


Prvi paket podataka (PP_01) (Slika 4.53.) daje smjernice za sustavno istraživanje kvalitete adhezijskih spojeva. Nakon odabira naziva testa prikazuje se kratki opis, korišteni standard i uređaj, način uzorkovanja, očekivani raspon rezultata i koeficijenta varijacije, ali i preporuka za provedbu samog ispitivanja i evaluaciju dobivenih rezultata. Osnovna svrha ovog paketa podataka je smanjenje mjerne nesigurnosti prilikom provedbe navedenih testova kvalitete i vrednovanja pouzdanosti istraživanja.

Usporedbu kvalitete adhezijskih spojeva u ovisnosti o odabranom adhezivu i papirnom adherentu moguće je izvršiti u drugom paketu podataka (PP_02) (Slika 4.54.). Nakon odabira željenog adheziva (PVAc, nano-SiO₂ PVAc ili nano-TiO₂ PVAc) i papirnog adherenta (WFC, CW, WF_{office}¹ ili CR_{office}), za oba uspoređivana adhezijska spoja, prikazuju se rezultati *page pull* testa, *T-peel* testa, otpornosti *T-peel* uzoraka na promjenu temperature i vlage te elastičnosti, brzine sušenja i otpornosti adheziva na UV zračenje. Pomoću funkcija uvjetnog

oblikovanja, žutom bojom se ističe adhezijski spoj od kojeg se unutar odabranog područja ispitivanja očekuje veća kvaliteta. Dodatno, kod svih kvantitativnih rezultata, vrši se usporedba poboljšanja rezultata drugog adhezijskog spoja naspram prvom adhezijskom spoju u postocima.

 PAKET PODATAKA_01 SMJERNICE ZA SUSTAVNO ISTRAŽIVANJE KVALITETE ADHEZIJSKIH SPOJEVA	SMJERNICE ZA PROVEDBU TESTA KVALITETE:	
	ČVRSTOĆA BEŠAVNO UVEZANE KNJIGE (page pull test)	
OPIS	- mjerenje vlačne sile potrebne za izvlačenje pojedinačnog lista papira iz knjižnog bloka - u obzir se (osim čvrstoće uveza i koeficijenta varijacije) uzima i vizualna ocjena stanja svake pojedinačno istrgnute uvezne jedinice (A-D)	
STANDARD	ISO 19594:2017	
UREDAJ	IDM PAGE PULL TESTER (P0011)	
UZORKOVANJE	- minimalan broj uzoraka: 8 - gotovi format: 165 x 240 mm - opseg: 100 stranica - vrijeme sušenja: 72 h - pritiska sila: 0,6 kPa (48 h) - broj ispitnih položaja: 4	
PREPORUKE	- manipulacija uzoraka prilikom pričvršćivanja i otvaranja knjižnih blokova treba biti svedena na minimum - što je hrbat deblji potrebno je povećati broj ispitnih položaja	
OČEKIVANI RASPON REZULTATA	BS: 4,0 - 9,8 N/cm	
OČEKIVANI KOEFICIJENT VARIJACIJE	4,4 - 44,7 %	
EVALUACIJA REZULTATA	- prema standardu na temelju BS rezultata klasificira se kvaliteta uveza (> 7,0 N/cm vrlo dobra izdržljivost; > 6,1 N/cm dobra izdržljivost; > 5,1 N/cm dovoljna izdržljivost; ≤ 5,1 N/cm nedovoljna izdržljivost) - prema standardu na temelju CV rezultata klasificira se kvaliteta uveza (≤ 10 % vrlo dobra postojanost; > 10 % dobra postojanost; > 15 % dovoljna postojanost; > 20 % nedovoljna postojanost)	


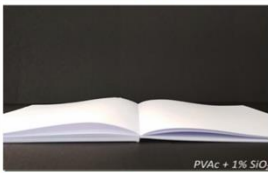
Slika 4.53. Smjernice za sustavno istraživanje kvalitete adhezijskih spojeva (PP_01)

 PAKET PODATAKA_02 USPOREDBA KVALITETE ADHEZIJSKIH SPOJEVA	ADHEZIJSKI SPOJ No.1		ADHEZIJSKI SPOJ No.2	
	WPU		WPU	
PAGE PULL TEST	ČVRSTOĆA UVEZA (BS)		ČVRSTOĆA UVEZA (BS)	
	KOEFICIJENT VARIJACIJE (CV)		KOEFICIJENT VARIJACIJE (CV)	
T-PEEL TEST	OTPORNOST NA LJUŠTENJE (Pr)		OTPORNOST NA LJUŠTENJE (Pr)	
	63 °C; 12 % RH		63 °C; 12 % RH	
OTPORNOST NA PROMJENE TEMPERATURE I VLAGE (T-PEEL TEST)	0 °C; 50 % RH		0 °C; 50 % RH	
	ŽILAVOST MATERIJALA (U _T)		ŽILAVOST MATERIJALA (U _T)	
ELASTIČNOST ADHEZIVA	YOUNGOV MODUL ELASTIČNOSTI (E)		YOUNGOV MODUL ELASTIČNOSTI (E)	
SUŠENJE ADHEZIVA	BRZINA (Ø)		BRZINA (Ø)	
OTPORNOST ADHEZIVA NA UV ZRAČENJE		film adheziva stabilan na površini papira prema UV zračenju	film adheziva stabilan na površini papira prema UV zračenju	

9,38%	USPOREDBA AS No.2 : AS No.1 [%]
-302,27%	
3,45%	
12,50%	
3,81%	
4,77%	
-3,57%	
-29,01%	
8,38%	
-106,67%	

Slika 4.54. Usporedba kvalitete adhezijskih spojeva (PP_02)

Treći paket podataka (PP_03) (Slika 4.55.) služi za usporedbu kvalitete bešavno uvezanih knjiga. Nakon odabira adheziva (PVAc, nano-SiO₂ PVAc ili nano-TiO₂ PVAc) i papira (WFU, WFC, CW, WF_{office}¹ ili CR_{office}), za obje uspoređivane bešavno uvezane knjige, prikazuju se rezultati vizualne evaluacije kvalitete popraćeni pripadajućom slikom rastvorenog knjižnog bloka, te rezultati *page pull* testa i *T-peel* testa (CD smjer). Kao i u prethodnom paketu podataka, žutom bojom se ističu uzorci bešavno uvezanih knjiga od kojih se očekuje veća kvaliteta te se također vrši usporedba poboljšanja kvantitativnih rezultata druge odabrane bešavno uvezane knjige naspram prvoj odabranoj bešavno uvezanoj knjizi u postocima. Također, kako bi se omogućilo povezivanje fundamentalnih testova svojstva papira s rezultatima testova krajnje upotrebe, nakon odabira vrste papira iz padajućeg izbornika, prikazuju se rezultati debljine, gramature, faktora krutosti, mehaničke čvrstoće, površinske upojnost, hrapavosti te udjela kalcijeva karbonata i pepela u odabranom papiru.

PAKET PODATAKA_03 USPOREDBA KVALITETE BEŠAVNO UVEZANIH KNJIGA			BEŠAVNO UVEZANA KNJIGA No.1		BEŠAVNO UVEZANA KNJIGA No.2	
			WFU		WFOffice1	
			PVAc		nano-SiO ₂ PVAc	
						
			PVAc		PVAc + 1% SiO ₂	
VIZUALNA EVALUACIJA	VIZUALNI DOJAM (*)		*		***	
	STUPANJ OTVARANJA		fiksni hrbat		kontrolirano otvaranje	
PAGE PULL TEST	ČVRSTOĆA UVEZA (BS)	>	8,7 N/m	vrlo dobra izdržljivost	>	9,4 N/m vrlo dobra izdržljivost
	KOEFICIJENT VARIJACIJE (CV)		0,177		0,066	
T-PEEL TEST	OTPORNOST NA LJUŠTENJE (P _T)	CD	224 N/m		270 N/m	

7,45%	USPOREDBA AS No.2 : AS No.1 [%]
-168,18%	
17,04%	

KRUTOST	FAKTOR KRUTOSTI (DF)	CD	14,93	14,93
DEBLJINA (d)			0,122 mm	0,122 mm
GRAMATURA (g/m ²)			100 g/m ²	100 g/m ²
MEHANIČKA ČVRSTOĆA	INDEKS KIDANJA (I)	CD	23,217 Nm/g	23,217 Nm/g
POVRŠINSKA UPOJNOST	COBB (C ₆₀)	A	30,19 g/m ²	30,19 g/m ²
		B	29,33 g/m ²	29,33 g/m ²
HRAPAVOST	BENDSEN (R)		160 mL/min	160 mL/min
ODREĐIVANJE UDJELA	KALCIJEVA KARBONATA (as/CoCO ₃)		37,74%	37,74%
	PEPELA (as/pepela)		16,47%	16,47%

Slika 4.55. Usporedba kvalitete bešavno uvezanih knjiga (PP_03)

5. ZAKLJUČAK

„Istraživanje stvara novo znanje.“

– Neil Armstrong

Sustavnim istraživanjem kvalitete i jasnim definiranjem kriterija kvalitete gotovih bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda dokazano je poboljšanje svojstava polivinil-acetatnoga adheziva modifikacijom nanočesticama silike (SiO_2) i titan-dioksida (TiO_2). Modifikacijom PVAc adheziva odabranim nanočesticama primarno se željela povećati čvrstoća gotovih proizvoda. Rezultati čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjiga povlačenjem stranica knjige (*page pull test*) pokazuju značajno povećanje čvrstoće uveza prilikom dodatka 1% SiO_2 nanočestica u PVAc adheziv (10,34% – 27,50%), neovisno o vrsti papira u knjižnom bloku. Dodatkom 1% TiO_2 nanočestica čvrstoća uveza neznatno se smanjuje ili povećava (-7,5% – 6,49%), ovisno o vrsti papira korištenog pri izradi knjižnih blokova. Značajno povećanje stupnja postojanosti kvalitete uveza, odnosno smanjenje koeficijenta varijacije, zabilježeno je prilikom dodatka obiju vrsta odabranih nanočestica (43,18% – 75,14% [SiO_2]; 8,72% – 48,37% [TiO_2]). Na temelju rezultata čvrstoće, neovisno o vrsti korištenog PVAc adheziva, svi knjižni blokovi nepremazanih papira (WFC, CW, $\text{WF}_{\text{office}}$ ¹ i $\text{CR}_{\text{office}}$) pokazuju vrlo dobar stupanj izdržljivosti, odnosno ukazuju na kompatibilnost papira i adheziva te njihovu prikladnost za ostvarivanja bešavne forme uveza. Rezultati čvrstoće knjižnih blokova premazanog papira (WFC) nedovoljne su izdržljivosti i nisu prikladni za proizvodnju bešavno uvezanih knjiga s PVAc adhezivima. Voluminozni (CW) i bezdrvni nepremazani papiri (WFU) najprikladniji su za proizvodnju bešavnog uveza s PVAc i nanomodificiranim PVAc adhezivima.

Prema definiranim kriterijima kvalitete gotovih bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda u ovom radu, osim rezultata čvrstoće uveza, u obzir se uzimaju i rezultati otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje (*T-peel test*) te vizualna evaluacija lakoće otvaranja i ukupnog vizualnog dojma ispitivanih skupina knjižnih blokova. S obzirom da tehnika lepezastog lijepljenja, koja pokazuje 30% veću čvrstoću uveza u odnosu na tehniku lijepljenja nakon hrapavljenja hrpta, omogućava prodiranje adheziva među pojedinačne uvezne jedinice, neophodna je usporedba otpornosti PVAc i nanomodificiranih PVAc adhezijskih spojeva na ljuštenje. Hrbat knjigoveških proizvoda uvijek treba biti paralelan s tokom vlaknaca u papiru pa na kvalitetu gotovih bešavno uvezanih knjiga prvenstveno utječu rezultati otpornosti adhezijskih spojeva na

ljuštenje u poprečnom (CD) smjeru toka vlakanaca. Modifikacijom PVAc adheziva SiO_2 i TiO_2 nanočesticama povećava se otpornost adhezijskih spojeva na ljuštenje (6,00% – 23,88% [SiO_2]; 2,38% – 9,10% [TiO_2]), a rezultati potvrđuju prikladnost svih nepremazanih papira, posebice voluminoznog i bezdrvnog nepremazanog te neprikladnost premazanog papira za proizvodnju bešavno uvezanih knjiga PVAc i nanomodificiranim PVAc adhezivima. Korištenjem bezdrvnog nepremazanog (WFU) i uredskog papira sa 100% primarnim vlaknima ($\text{WF}_{\text{office}}^1$), u kombinaciji s nano- SiO_2 PVAc adhezivom, moguće je ostvariti najbolje rezultate vizualne evaluacije lakoće otvaranja i ukupnog vizualnog dojma knjižnog bloka. Dodatak SiO_2 nanočestica u PVAc adheziv povoljno utječe na vizualnu evaluaciju kvalitete bešavno uvezanih knjiga dok vizualna evaluacija kvalitete bešavno uvezanih knjiga nakon dodatka TiO_2 nanočestica ostaje gotovo nepromijenjena ili se neznatno poboljšava.

Među prednostima PVAc adheziva ističe se elastičnost osušenog filma, nevidljivost linije lijepljenja i zadovoljavajuća otpornost na starenje dok su njegovi glavni nedostaci vezani uz dugo vrijeme sušenja i nisku otpornost na promjene temperature i vlage. Dodatkom 1% SiO_2 nanočestica u PVAc adheziv elastičnost adheziva povećava se za 9,15%, na temelju rezultata žilavosti materijala, dok se dodatkom TiO_2 nanočestica znatno smanjuje, za čak 44,47%. Razlika boje između PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva, nakon sušenja filma adheziva na papirnim adherentima, nije vidljiva golim okom, ali je nešto veća prilikom modifikacije TiO_2 nanočesticama. Na temelju FTIR spektroskopije, nakon izlaganja papir-adheziv uzoraka UV zračenju, nikakve značajnije promjene u IR spektrima nisu uočene, što ukazuje na zadovoljavajuću otpornost PVAc i nanomodificiranih PVAc filmova na starenje. Brzina sušenja nano- TiO_2 PVAc adheziva veća je u odnosu na brzinu sušenja nemodificiranog PVAc adheziva dok je sušenje nano- SiO_2 PVAc adheziva neznatno produljeno u odnosu na originalni PVAc adheziv. Dodatak nanočestica pozitivno utječe na povećanje otpornosti adhezijskih spojeva na promjenu temperature i vlage. Pri povećanju temperature na 63 °C i smanjenju relativne vlažnosti zraka na 12%, odnosno smanjenju temperature na 0 °C i zadržavanjem standardnih uvjeta relativne vlažnosti zraka od 50%, otpornost PVAc adhezijskih spojeva na ljuštenje (CD smjer) smanjila se za 12,99% – 45,45%. Smanjenje otpornosti nano- SiO_2 PVAc adhezijskih spojeva bilo je nešto niže, 5,66% – 35,23%, a adhezijski nano- TiO_2 PVAc spojevi pokazali su se kao najotporniji na temperaturne promjene i promjene vlage sa smanjenjem 1,92% – 25,00%.

Određivanjem adhezijskih parametara i karakterizacijom interakcija između papira i adheziva moguće je predvidjeti kvalitetu gotovih proizvoda, odnosno odabrati kompatibilniji adheziv za ispitivani papirni adherent. Više interakcija u adhezijskom spoju moguće je ostvariti ukoliko je omjer disperzne i polarne komponente slobodne površinske energije materijala u adhezijskom spoju što sličniji, čime se smanjuje međupovršinska energija, povećava kut močenja te tako osigurava učinkovitija adhezija. Iako disperznog karaktera, polarnost svih ispitivanih adheziva nešto je veća u odnosu na polarnost korištenih papirnih adherenata, a dodatak manje količine (1%) nanočestica pozitivno djeluje na učinkovitost PVAc adheziva smanjenjem njegove polarnosti. Ipak, određivanjem adhezijskih parametara u ispitivanim adhezijskim sustavima nije moguće sa sigurnošću usporediti kvalitetu gotovih proizvoda s različitim papirnim adherentima jer na kvalitetu gotovih proizvoda znatno utječe mehanička čvrstoća i krutost papirnih adherenata te elastičnost osušenog filma adheziva.

Definiranje vlastitih tehničko-tehnoloških parametara ispitivanih adhezijskih spojeva, tijekom sustavnog istraživanja kvalitete u ovom radu, utjecalo je na smanjenje mjerne nesigurnosti i mogućnost vrednovanja pouzdanosti istraživanja kao osnovnog znanstvenog doprinosa ovog rada. S obzirom da učinkovitost i kvaliteta adhezijskih spojeva uvelike ovise o postojanosti upotrijebljenih materijala i postupaka, metodama i uvjetima ispitivanja te načinu uzorkovanja, ako u standardima nije navedeno ili standardi ne postoje, potrebno je precizno definirati sve spomenute parametre kako bi se osigurala pouzdanost i ponovljivost dobivenih rezultata. Smjernice za sustavno istraživanje kvalitete adhezijskih spojeva jasno su definirane u prvom paketu podataka (PP_01), zajedno s očekivanim brojčanim rasponom rezultata i očekivanim koeficijentom varijacije, za svaki test kvalitete proveden u ovom radu, u svrhu smanjenja mjerne nesigurnosti i evaluacije rezultata budućih istraživanja. Drugi paket podataka (PP_02) omogućava usporedbu kvalitete svih adhezijskih spojeva ispitanih u ovom radu, a rezultate analize moguće je koristiti i u srodnim područjima.

Jasno definiranje kriterija za procjenu ukupne kvalitete bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda, temeljeno na povezivanju mjernih i vizualnih analiza istraživanja, upotpunjuje postojeći standard o čvrstoći uveza ispitivanog knjižnog bloka te predstavlja sljedeći znanstveni doprinos rada. Čvrstoća uveza uzimana je kao jedini kriterij za procjenu kvalitete bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda, a ovim radom naglašava se potreba za provođenjem dodatnih testova otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom evaluacije kvalitete te su

predložene i definirane oznake i ocjene za potrebe vizualne evaluacije kvalitete bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda. Na temelju definiranih kriterija procjene ukupne kvalitete, u trećem paketu podataka (PP_03), omogućena je jednostavna usporedba kvalitete svih ispitivanih skupina bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda.

Analizom rezultata čvrstoće uveza bešavno uvezanih knjigoveških proizvoda prilikom korištenja PVAc, nano-SiO₂ PVAc i nano-TiO₂ PVAc adheziva te analizom utjecaja veličine kuta močenja na učinkovitost adhezije, predlaže se metoda brze provjere kompatibilnosti papira i adheziva. Predloženom metodom, temeljenom na povezivanju rezultata testa krajnje upotrebe i rezultata fundamentalnog testa, moguće je odabrati kompatibilniji adheziv za odabrani papirni adherent, čime je ostvaren dodatni znanstveni doprinos. Kompatibilniji adheziv odabire se nakon potpunog otvrdnjavanja kapljica različitih adheziva, istog volumena, na papirnom adherentu, a evaluacija kompatibilnosti temelji se na usporedbi veličine širenja kapljice, pri čemu veće širenje osigurava bolja adhezijska svojstva.

Primarni cilj istraživanja, zajedno s osnovnim hipotezama, u potpunosti je ostvaren. Ipak, temeljeno na prikazanim rezultatima, zaključuje se kako ne postoji univerzalni PVAc adheziv pogodan za sve aplikacije unutar istraživanih grafičkog proizvodnog procesa te je najčešće potrebno napraviti kompromise prilikom odabira najprikladnijeg adheziva, odnosno odabrati adheziv prema specifičnosti njegove aplikacije i zahtjevima krajnjih korisnika. Daljnja istraživanja ove tematike trebala bi biti usmjerena na detaljnije proučavanje fundamentalnih svojstava korištenih papira i adheziva te njihovih međusobnih interakcija, u svrhu smanjenja vremena potrebnog za odabir i osiguranja pouzdanosti odabira kompatibilnih materijala. Nadalje, istraživanje se može proširiti provjerom utjecaja opsega i formata bešavno uvezanih knjiga na kvalitetu gotovih proizvoda što će, zasigurno, utjecati barem na kontrolu otvaranja hrpta i faktor krutosti papira u knjižnim blokovima, odnosno vizualnu evaluaciju kvalitete gotovih knjigoveških proizvoda.

6. LITERATURA

- [1] Intergraf, "INTERGRAF ECONOMIC REPORT: The evolution of the European graphic industry," Brussels, Belgium, 2017.
- [2] HGK, "Grafičko prerađivačka industrija," Zagreb, Hrvatska, 2015.
- [3] H. Weston, *Bookcraft*. Beverly, MA, US: Quarry Books, 2008.
- [4] M. Jović, Z. Buhin, I. Krobot, and S. Lučić Blagojević, "Analiza okolišne održivosti tehnologije adheziva," *Kemija u industriji*, vol. 60, no. 5, pp. 269–276, 2011.
- [5] S. Ebnesajjad, Ed., *Adhesives Technology Handbook*, 2nd ed. Norwich, NY, US: William Andrew, 2008.
- [6] M. T. Roberts and D. Etherington, *Bookbinding and the conservation of books: A dictionary of descriptive terminology*. Washington, NY, US: Library of Congress, 1982.
- [7] A. Laskowska and P. Kozakiewicz, "Surface Wettability of Wood Species from Tropical and Temperate Zones by Polar and Dispersive Liquids," *Drvna industrija*, vol. 68, no. 4, pp. 299–306, 2017.
- [8] T. Bardak, A. N. Tankut, N. Tankut, E. Sozen, and D. Aydemir, "The effect of nano-TiO₂ and SiO₂ on bonding strength and structural properties of poly (vinyl acetate) composites," *Measurement*, vol. 93, pp. 80–85, 2016.
- [9] N. Tankut, T. Bardak, E. Sozen, and A. N. Tankut, "The effect of different nanoparticles and open time on bonding strength of poly (vinyl acetate) adhesive," *Measurement*, vol. 81, pp. 80–84, 2016.
- [10] D. Aydemir, G. Gündüz, N. Aşık, and A. Wang, "The Effects of Poly(vinyl acetate) Filled with Nanoclay and Cellulose Nanofibrils on Adhesion Strength of Poplar and Scots Pine Wood," *Drvna industrija*, vol. 67, no. 1, pp. 17–24, 2016.
- [11] O. Chaabouni and S. Boufi, "Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties," *Carbohydrate Polymers*, vol. 156, pp. 64–70, 2017.
- [12] J. Silvestre, N. Silvestre, and J. De Brito, "Polymer nanocomposites for structural applications : Recent trends and new perspectives," *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, vol. 23, no. 11, pp. 1263–1277, 2016.
- [13] T. Mikac and D. Blažević, "Planiranje i upravljanje proizvodnjom," 2007. [Online]. Available: <https://www.scribd.com/doc/249040118/Planiranje-i-Upravljanje-Proizvodnjom-2007>.

- [14] Interquest Ltd, "SHORT-RUN BOOK PRODUCTION: Opportunities for Digital Printing," 2007. [Online]. Available: http://www.risolatin.com/site/PDFs/Info_Resources/White_paper_Short_Run_Book.pdf.
- [15] P. Parisi, "On Demand Book Production with New Technologies," *Collection Management*, vol. 31, no. 1–2, pp. 235–247, 2007.
- [16] M. Bigianti and A. Lanter, "Digital Printing Leads to Print Finishing Opportunities," 2014. [Online]. Available: <https://postpressmag.com/uncategorized/2014/digital-printing-leads-to-print-finishing-opportunities/>. [Accessed: 03-Nov-2018].
- [17] Smithers Pira, "The Future of Digital Print for Packaging to 2022," Akron, OH, US, 2017.
- [18] I.T. Strategies, "The Evolution of the Book Industry : Implications for U.S. Book Manufacturers and Printers," 2013. [Online]. Available: http://rpp.ricoh-usa.com/images/uploads/Literature/whitepapers/IT-Strategies_FINAL.pdf.
- [19] G. Tomić, N. Mrvac, M. Matijević, and G. Kozina, "Elektroničko izdavaštvo - budućnost časopisa?," in *Blaž Baromić Proceedings*, 2012, pp. 419–430.
- [20] E. Dasović, G. Petković, and S. P. Preprotić, "Oblikovanje i budućnost knjižnog uveza u svijetu E-knjige," *Technical journal*, vol. 9, no. 4, pp. 440–445, 2015.
- [21] Print Magazin, "Potražnja za tiskanim knjigama sve je veća," 2019. [Online]. Available: <https://print-magazin.eu/potraznja-za-tiskanim-knjigama-sve-je-veca/>. [Accessed: 05-Jan-2020].
- [22] Intergraf, "INTERGRAF ECONOMIC REPORT: The evolution of the European graphic industry," Brussels, Belgium, 2018.
- [23] Designers Insights, "Choosing the Right Binding Type." [Online]. Available: <http://www.designersinsights.com/designer-resources/choosing-the-right-binding-type/>. [Accessed: 08-Jan-2020].
- [24] *Klebstoffe - Klebstoffverarbeitung - Begriffe*. DIN 16920:1981-06, 1981.
- [25] B. Bujanić and J. Magdalenić Bujanić, "Mehanizmi stvaranja lijepljenog spoja," *Tehnički glasnik*, vol. 5, no. 2, pp. 89–93, 2011.
- [26] Adriana Bakula, "Utjecaj vlage na čvrstoću lijepljenog spoja," Diplomski rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2017.
- [27] A. W. Johnson, *The Thames and Hudson Manual of Bookbinding*. London, UK: Thames and Hudson, 1998.

- [28] E. M. Petrie, "Bookbinding Adhesives," 2008. [Online]. Available: <https://www.adhesivesmag.com/articles/87133-bookbinding-adhesives>. [Accessed: 11-Feb-2019].
- [29] A. Pizzi and K. L. Mittal, Eds., *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd ed. New York, NY, US: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [30] W. Rebsamen, "Adhesive Binding Library Books," Mekatronics, Washington, NY, US, 1983.
- [31] G. Wypych, "PVAc poly(vinyl acetate)," in *Handbook of Polymers*, Toronto, Ontario, Canada: ChemTec Publishing, 2012, pp. 585–588.
- [32] A. Salvini, L. M. Saija, S. Finocchiaro, G. Gianni, C. Giannelli, and G. Tondi, "A new methodology in the study of PVAc-based adhesive formulations," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, no. 6, pp. 3841–3854, 2009.
- [33] IBookBinding, "Book Binding Tutorial : Glues - Tips , Techniques , Types & Recipes," 2014. [Online]. Available: <https://www.ibookbinding.com/blog/bookbinding-gluing-tips-techniques-types-info/>. [Accessed: 09-Aug-2018].
- [34] "Lijepljenje drva." [Online]. Available: <https://www.scribd.com/doc/206200479/1-Ljepila-i-Lijepljenje-Drva>.
- [35] J. Paris, "Adhesives for paper , board and foils," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 20, pp. 89–90, 2000.
- [36] D. E. Packham, Ed., *Handbook of Adhesion*, 2nd ed. Bath, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [37] P. Šedivka, J. Bomba, M. Böhm, and P. Boška, "Influence of Temperature on the Strength of Bonded Joints," *Bioresource*, vol. 10, no. 3, pp. 3999–4010, 2015.
- [38] S. Kim, H. Kim, Y. M. Choi, and S. Jang, "Characteristics of Non-plasticizer PVAc Resin for Wood Products," *Mokchae Konghak*, vol. 35, no. 2, pp. 61–68, 2007.
- [39] G. Wypych, *PVC Degradation and Stabilization*, 3rd ed. Toronto, Ontario, Canada: ChemTec Publishing, 2015.
- [40] J. Bendror, "Understanding the use of Polyvinyl Acetate (PVA) Adhesives in Bookbinding," *Mekatronics*. [Online]. Available: <https://pdf4pro.com/fullscreen/understanding-the-use-of-polyvinyl-acetate-pva-7b36.html>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [41] N. Wen, Q. Tang, M. Chen, and L. Wu, "Synthesis of PVAc/SiO₂ latices stabilized by silica nanoparticles," *Journal of colloid and interface science*, vol. 320, pp. 152–158, 2008.

- [42] J. Ahmad, K. Deshmukh, M. Habib, and M. B. Hägg, "Influence of TiO₂ Nanoparticles on the Morphological, Thermal and Solution Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Membranes," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 39, pp. 6805–6814, 2014.
- [43] R. Moya, A. Rodríguez-Zúñiga, J. Vega-Baudrit, and V. Álvarez, "Effects of adding nano-clay (montmorillonite) on performance of polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives in *Carapa guianensis*, a tropical species," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 59, pp. 62–70, 2015.
- [44] A. Bonnefond *et al.*, "Effect of the Incorporation of Modified Silicas on the Final Properties of Wood Adhesives," *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 7, pp. 527–537, 2013.
- [45] J. Sosa, "Mjeriteljski zadaci u mikro i nano tehnologijama," Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2007.
- [46] T. Pirzada, S. A. Arvidson, C. D. Saquing, S. S. Shah, and S. A. Khan, "Hybrid silica-PVA nanofibers via sol-gel electrospinning," *Langmuir*, vol. 28, pp. 5834–5844, 2012.
- [47] S. Prolongo, M. Gude, and A. Ureña, "Nanoreinforced Adhesives," in *Nanofibers*, A. Kumar, Ed. Rijeka, Hrvatska: IntechOpen, 2010, pp. 39–68.
- [48] S. Shadlou, B. Ahmadi-Moghadam, and F. Taheri, "Nano-Enhanced Adhesives: A Critical Review," *Reviews of Adhesion and Adhesives*, vol. 2, no. 3, pp. 371–412, 2014.
- [49] Intergraf, "Intergraf European Book Market Report," Brussels, Belgium, 2015.
- [50] H. Holik, Ed., *Handbook of Paper and Board*, 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-Vch, 2013.
- [51] N. Džogaz, "Ispitivanje kvaliteta knjiga povezanih na mašini za lepljeni povez Horizon BQ-270," Diplomski - master rad, Grafičko inženjerstvo i dizajn, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, Srbija, 2007.
- [52] H. Kipphan, Ed., *Handbook of Print Media*. Heidelberg, Germany: Springer, 2001.
- [53] K. Niskanen, Ed., *Paper Physics*, 2nd ed. Helsinki, Finland: Finnish Paper Engineers Association, 2008.
- [54] J. C. Roberts, *The Chemistry of Paper*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 1996.

- [55] G. Petkovic, M. Rozic, M. Vukoje, and S. Pasanec Preprotic, “Interactions in Polyvinyl Acetate - Paper Adhesive Joint and Influence on its Adhesion Parameters,” *ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering*, vol. 15, no. 1, pp. 35–42, 2017.
- [56] A. Chami Khazraji and S. Robert, “Interaction Effects between Cellulose and Water in Nanocrystalline and Amorphous Regions: A Novel Approach Using Molecular Modeling,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, pp. 1–10, 2013.
- [57] I. Čabalová *et al.*, “Changes in the Chemical and Physical Properties of Paper Documents due to Natural Ageing,” *BioResources*, vol. 12, no. 2, pp. 2618–2634, 2017.
- [58] P. Jermann, “Reflections on Book Structure - Part 1,” 2004. [Online]. Available: <http://temperproductions.com/BookbindingHow-to/Reflections/reflect1.htm>. [Accessed: 06-May-2018].
- [59] V. Kovacevic, S. Lucic, D. Hace, and Z. Cerovecki, “Tensile properties of calcium carbonate-reinforced poly (vinyl acetate),” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 10, no. 12, pp. 1273–1285, 1996.
- [60] Sappi Printer Services, “Calcium Carbonate,” 2012. [Online]. Available: https://cdn-s3.sappi.com/s3fs-public/sappietc/Sappi-Printer-Tech-Tips-Calcium-Carbonate_0.pdf. [Accessed: 12-Dec-2018].
- [61] J. Grönfors, “Use of fillers in paper and paperboard grades,” Final Thesis, International Pulp and Paper Technology, Tampere University of Applied Sciences, Tampere, Finland, 2010.
- [62] J. Solić, *Knjigoveštvo I*. Zagreb, Hrvatska, 1973.
- [63] M. Bracić, “Utjecaj krutosti papira na kvalitetu bešavne forme s PUR ljepilom,” Diplomski rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2017.
- [64] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P. J. Pigram, “Adhesion of polymers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 34, pp. 948–968, 2009.
- [65] M. A. Hubbe, D. J. Gardner, and W. Shen, “Contact Angles and Wettability of Cellulosic Surfaces: A Review of Proposed Mechanisms and Test Strategies,” *BioResources*, vol. 10, no. 4, pp. 8657–8749, 2015.
- [66] W. Shen *et al.*, “Contact angle measurement and surface energetics of sized and unsized paper,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 173, pp. 117–126, 2000.

- [67] S. Firlik, M. Jaroslaw, and J. Borycki, "Comparison of methods for the surface free energy determination of polymeric layers aligning liquid crystals," *Chemik*, vol. 64, no. 4, pp. 238–245, 2010.
- [68] Krüss GmbH, "Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method," 2014. [Online]. Available: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method/>. [Accessed: 10-Feb-2018].
- [69] M. Żenkiewicz, "Methods for the calculation of surface free energy of solids," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 24, no. 1, pp. 137–145, 2007.
- [70] J. Bota, L. Kratofil Krehula, Z. Katančić, M. Brozović, and Z. Hrnjak-Murgić, "Surface characteristics and enhancement of water vapour properties of paperboard coated with polycaprolactone nanocomposites," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 31, no. 5, pp. 466–486, 2016.
- [71] D. Vrsaljko, S. L. Blagojević, M. Leskovac, and V. Kovačević, "Effect of calcium carbonate particle size and surface pretreatment on polyurethane composite Part I: interface and mechanical properties," *Materials Research Innovations*, vol. 12, no. 1, pp. 40–46, 2008.
- [72] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)," in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, W. Zhou and Z. L. Wang, Eds. New York, NY, US: Springer, 2007, pp. 1–40.
- [73] L. Šimeg, "Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala," Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2014.
- [74] J. Bota, "Optimizacija svojstava premazane kartonske ambalaže s obzirom na oblikovanje," Doktorski rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2017.
- [75] P. Jermann, "Reflections on Book Structure - Part 2," 2004. [Online]. Available: <http://temperproductions.com/BookbindingHow-to/Reflections/reflect2.htm>. [Accessed: 06-May-2018].
- [76] *Graphic technology – Test method for the determination of the binding strength for perfect-bound products – Page-pull test working upwards*. ISO 19594:2017, 2017.
- [77] S. Pasanec Preprotić, "Čvrstoća knjižnog bloka u ovisnosti o starenju," Doktorski rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2012.

- [78] B. Duncan and L. Crocker, "Review of Tests for Adhesion Strength," NPL Materials Centre, Teddington, Middlesex, UK, 2001.
- [79] L. Zhang and J. Wang, "A generalized cohesive zone model of the peel test for pressure-sensitive adhesives," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 29, pp. 217–224, 2009.
- [80] Y. Shashoua, *Conservation of plastics: Materials science, degradation and preservation*. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2012.
- [81] M. F. Silva, M. T. Doménech-Carbó, L. Fuster-Lopéz, S. Martín-Rey, and M. F. Mecklenburg, "Determination of the plasticizer content in poly(vinyl acetate) paint medium by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, pp. 487–491, 2009.
- [82] R. G. W. Norrish and C. H. Bamford, "Photo-decomposition of Aldehydes and Ketones," *Nature*, vol. 140, pp. 195–196, 1937.
- [83] B. Singh and N. Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, pp. 561–584, 2008.
- [84] S. Wei, V. Pintus, and M. Schreiner, "Photochemical degradation study of polyvinyl acetate paints used in artworks by Py-GC/MS," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 97, pp. 158–163, 2012.
- [85] J. L. Ferreira, M. J. Melo, and A. M. Ramos, "Poly(vinyl acetate) paints in works of art: A photochemical approach. Part 1," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 453–461, 2010.
- [86] P. Jermann, "Reflections on Book Structure - part 3," 2008. [Online]. Available: [http://temperproductions.com/Bookbinding How-to/Reflections/Reflections 3 - Spine Control.pdf](http://temperproductions.com/Bookbinding_How-to/Reflections/Reflections_3_-_Spine_Control.pdf). [Accessed: 04-May-2018].
- [87] Signoplast, "Sigurnosno-tehnički list za kemijske proizvode: Signokol L," 2011.
- [88] Evonik Industries, "Product information AEROSIL R 8200," 2013.
- [89] Evonik Industries, "Product information AEROXIDE P25," 2017.
- [90] *Moisture in Pulp, Paper and Paperboard*. TAPPI T 412 om-16, 2016.
- [91] *Alkalinity of Paper as Calcium Carbonate (Alkaline Reserve of Paper)*. TAPPI T 553 om-15, 2015.
- [92] *Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 900 °C*. TAPPI T 413 om-17, 2017.

- [93] *Water Absorptiveness of Sized (Non-bibulous) Paper, Paperboard, and Corrugated Fibreboard (Cobb Test)*. TAPPI T 441 om-13, 2013.
- [94] *Paper and board – Determination of tensile properties – Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min)*. ISO 1924-2:2008, 2018.
- [95] *Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact Angle Tester*. TAPPI T 558 om-15, 2015.
- [96] *Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)*. ASTM D1876-08(2015)e1, 2015.
- [97] *Plastics – Determination of tensile properties – Part 3: Test conditions for films and sheets*. ISO 527-3:2018, 2018.
- [98] “Uvod u teoriju elastičnosti.” [Online]. Available: <https://www2.irb.hr/korisnici/capan/naprezanje.pdf>. [Accessed: 12-Oct-2019].
- [99] I. Dolčić, “Mehanička svojstva polimera,” Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2015.
- [100] L. F. M. da Silva, T. N. S. S. Rodrigues, M. A. V. Figueiredo, M. F. S. F. de Moura, and J. A. G. Chousal, “Effect of Adhesive Type and Thickness on the Lap Shear Strength,” *Journal of Adhesion*, vol. 82, no. 11, pp. 1091–1115, 2006.
- [101] *Paper and board – Determination of CIE whiteness, D65/degrees (outdoor daylight)*. ISO 11475:2017, 2017.
- [102] *Standard Practice for Effect of Moisture and Temperature on Adhesive Bonds*. ASTM D1151-00(2013), 2013.
- [103] *Adhesives – Guide to the election of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joints*. ISO 9142:2003, 2019.
- [104] *Paper, board and pulps – Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples*. ISO 187:1990, 1990.
- [105] M. Badenić, “Utjecaj trajanja procesa prešanja na čvrstoću lijpljenog spoja,” Završni rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2017.
- [106] G. Bracco and B. Holst, Eds., *Surface Science Techniques*. New York, NY, US: Springer, 2013.
- [107] M. K. Pal and J. Gautam, “Effects of inorganic nanofillers on the thermal degradation and UV-absorbance properties of polyvinyl acetate,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, pp. 689–701, 2013.

- [108] M. M. Farid, L. Goudini, F. Piri, A. Zamani, and F. Saadati, "Molecular imprinting method for fabricating novel glucose sensor: Polyvinyl acetate electrode reinforced by MnO₂/CuO loaded on graphene oxide nanoparticles," *Food Chemistry*, vol. 194, pp. 61–67, 2016.
- [109] L. M. Proniewicz, C. Paluszkiewicz, A. Wesełucha-Birczyńska, A. Barański, and D. Dutka, "FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper," *Journal of Molecular Structure*, vol. 614, pp. 345–353, 2002.
- [110] K. Itrić, V. Džimbeg-Malčić, and D. Modrić, "Optical deterioration of coated wrapping paper," *Acta Graphica*, vol. 26, no. 1–2, pp. 5–10, 2015.
- [111] S. Grilj, M. Klanjek Gunde, R. Szentgyorgyvolgyi, and D. Gregor-Svetec, "FT-IR and UV / VIS analysis of classic and recycled papers," *Papiripar*, pp. 7–13, 2012.
- [112] T. Łojewski, P. Miśkowiec, M. Missori, A. Lubańska, L. M. Proniewicz, and J. Łojewska, "FTIR and UV/vis as methods for evaluation of oxidative degradation of model paper: DFT approach for carbonyl vibrations," *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, pp. 370–375, 2010.
- [113] J. Łojewska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, and L. M. Proniewicz, "Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 88, pp. 512–520, 2005.
- [114] J. Łojewska, A. Lubańska, P. Miśkowiec, T. Łojewski, and L. M. Proniewicz, "FTIR in situ transmission studies on the kinetics of paper degradation via hydrolytic and oxidative reaction paths," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 83, pp. 597–603, 2006.

PRILOG 1: POPIS SLIKA

Slika 2.1. Vrijednost proizvodnje odabranih grafičkih proizvoda u €, 2008 – 2015 [1].....	5
Slika 2.2. Sustav izdavanja knjiga.....	6
Slika 2.3. Različite forme uveza knjige [23]	7
Slika 2.4. Izgled hrpta knjižnog bloka korištenjem tehnike lijepljenja nakon mehaničke obrade hrpta.....	9
Slika 2.5. Izgled hrpta knjižnog bloka korištenjem tehnike lepezastog lijepljenja	9
Slika 2.6. Sile kohezije i adhezije u adhezijskom spoju.....	10
Slika 2.7. Polimerizacija vinil-acetata.....	12
Slika 2.8. Vrijednost europskog tržišta knjiga s obzirom na tehniku tiska, 2010 –2020 [49] .	18
Slika 2.9. Europsko tržište proizvodnje papira za tisak s obzirom na vrstu u 2016. [22]	19
Slika 2.10. Kontaktni kut vode na papiru WF _{office} ¹ snimljen CCD kamerom	23
Slika 2.11. Vlačno naprezanje (A) i naprezanje ljuštenjem (B).....	26
Slika 2.12. Načini popuštanje adhezijskog spoja prilikom provedbe <i>page pull</i> testa; slaba kohezija (A), slaba adhezija (B), znatno veća adhezija u odnosu na koheziju (C,D)	26
Slika 2.13. Kohezivne sile neelastičnog (A) i elastičnog (B) adheziva pri ljuštenju [75]	27
Slika 2.14. Vrste otvaranja (kontrole hrpta) knjige; potpuno otvaranje (A), kontrolirano otvaranje (B) i fiksni hrbat (C)	29
Slika 3.1. Faze istraživanja.....	30
Slika 3.2. Definiranje uvjeta fotografiranja uzoraka knjižnih blokova	38
Slika 3.3. Mjerenje faktora krutosti prema Jermannu	39
Slika 3.4. Silikonski kalupi za izradu epruveta adheziva	39
Slika 3.5. Dimenzije epruveta adheziva za ispitivanje elastičnosti.....	40
Slika 3.6. Prikaz pomoćnog čeličnog T-alata.....	41
Slika 3.7. Nanos adheziva na PVC foliju unutar označenog polja (80 x 80 mm).....	42
Slika 3.8. Sušenje PVC folija s T-alata prije rezanja na konačne dimenzije (40 x 40 mm)	42
Slika 3.9. Alati potrebni za izradu uzoraka	44
Slika 3.10. Postupak pripreme nanomodificiranih PVAc adheziva dodatkom SiO ₂ ili TiO ₂ nanočestica	44
Slika 3.11. Početni izgled uzoraka za provedbu morfoloških analiza i mjerenje kontaktnih kutova	45
Slika 3.12. Izgled uzorka knjižnih blokova za provedbu testa čvrstoće uveza	45

Slika 3.13. Shematski prikaz uzorka za provedbu test ljuštenja	46
Slika 3.14. Shematski prikaz tehnike lepezastog lijepljenja [3].....	47
Slika 3.15. Priprema epruveta adheziva (A) i testiranje PVAc (B), nano-SiO ₂ PVAc (C) i nano-TiO ₂ PVAc adheziva (D)	50
Slika 3.16. Izlaganje uzoraka za provedbu testa ljuštenja na definirane temperaturne uvjete i uvjete vlage u Kottermann klima komori.....	51
Slika 3.17. Priprema uzoraka za izlaganje UV zračenju u Solarbox komori	51
Slika 4.1. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih knjižnih blokova i usporedba s ukupnom srednjom vrijednosti (> 6,2 N/cm) te ISO 19594:2017 stupnjevima kvalitete uveza s obzirom na čvrstoću uveza	55
Slika 4.2. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u knjižnom bloku i usporedba s ukupnom srednjom vrijednosti (> 6,2 N/cm) te ISO 19594:2017 standardom za vrlo dobru izdržljivost.....	56
Slika 4.3. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih knjižnih blokova i usporedba s ukupnom srednjom vrijednosti (> 8,1 N/cm) te ISO 19594:2017 stupnjevima kvalitete uveza s obzirom na čvrstoću uveza	57
Slika 4.4. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u knjižnom bloku i usporedba s ukupnom srednjom vrijednosti (> 8,1 N/cm) te ISO 19594:2017 standardom za vrlo dobru izdržljivost.....	57
Slika 4.5. Usporedba otpornosti na ljuštenje ispitivanih T-spojeva (MD/CD) u ovisnosti o jačini pritisne sile	59
Slika 4.6. Usporedba otpornosti na ljuštenje ispitivanih T-spojeva (MD/CD) u ovisnosti o vremenu prešanja.....	60
Slika 4.7. Rangirani rezultati parametara adhezije - rada adhezije (W_{I2}), međupovršinske energije (γ_{I2}), koeficijenta močenja (S_{I2}) i razlike između disperzijskih indeksa papirnih adherenata i papir-adheziv uzoraka ($x_2^d - x_1^d$)	67
Slika 4.8. SEM mikroskopske snimke papir-adheziv uzoraka za A i B papirni adherent s PVAc adhezivom (povećanje 2000x); (a) P_00/A, (b) P_00/B	68
Slika 4.9. SEM mikroskopske snimke papir-adheziv uzoraka s nanomodificiranim PVAc adhezivima (povećanje 2000x); (a) P_1S/A; (b) P_2S/A; (c) P_3S/A; (d) P_1T/A; (e) P_2T/A; (f) P_3T/A; (g) P_1S/B; (h) P_2S/B; (i) P_3S/B; (j) P_1T/B; (k) P_2T/B; (l) P_3T/B	69
Slika 4.10. FTIR spektri papir A-adheziv uzoraka (P_00/A, P_1S/A, P_2S/A, P_3S/A, P_1T/A, P_2T/A, P_3T/A)	70

Slika 4.11. FTIR spektri papir B-adheziv uzoraka (P_00/B, P_1S/B, P_2S/B, P_3S/B, P_1T/B, P_2T/B, P_3T/B).....	70
Slika 4.12. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih WFU knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza	74
Slika 4.13. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u WFU knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost ($> 7,1$ N/cm).....	75
Slika 4.14. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih WFC knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza	76
Slika 4.15. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u WFC knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost ($> 7,1$ N/cm).....	77
Slika 4.16. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih CW knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza	78
Slika 4.17. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u CW knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost ($> 7,1$ N/cm).....	79
Slika 4.18. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih WF _{office} ¹ knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza	80
Slika 4.19. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u WF _{office} ¹ knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost ($> 7,1$ N/cm).....	80
Slika 4.20. Čvrstoća uveza pojedinačno ispitivanih CR _{office} knjižnih blokova prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva i usporedba dobivenih vrijednosti s ISO 19594:2017 stupnjevima izdržljivosti kvalitete uveza	82
Slika 4.21. Čvrstoća uveza s obzirom na položaj uvezne jedinice u CR _{office} knjižnom bloku, usporedba dobivenih vrijednosti sa srednjim vrijednostima čvrstoće uveza ispitivane skupine uzoraka i ISO 19594:2017 vrijednošću za vrlo dobru izdržljivost ($> 7,1$ N/cm).....	82

Slika 4.22. Usporedba otpornosti ispitivanih adhezijskih spojeva na ljuštenje u ovisnosti o vrsti papira i adheziva (MD/CD).....	84
Slika 4.23. Vizualna evaluacija lakoće otvaranja bešavno uvezanih knjižnih blokova ovisno o vrsti papira (WFU, WFC, CW, WF _{office} ¹ i CR _{office}) i adheziva (PVAc, nano-SiO ₂ PVAc i nano-TiO ₂ PVAc).....	85
Slika 4.24. Dijagrami naprezanja za PVAc, nano-SiO ₂ PVAc i nano-TiO ₂ PVAc adheziv	88
Slika 4.25. Boja ispitivanih papirnih adherenata s PVAc i nanomodificiranim PVAc.....	90
Slika 4.26. Fotografija uzoraka adheziva prihvaćenih na PVC folijama pod UV svjetlom za deset različitih vremenskih intervala sušenja (1 – 60 min)	91
Slika 4.27. Sušenje adheziva nakon 1 minute, 20 minuta i 30 minuta.....	91
Slika 4.28. Sušenje adheziva nakon 40 minuta, 50 minuta i 60 minuta.....	92
Slika 4.29. Grafički prikaz otpornosti na ljuštenje svih ispitivanih adhezijskih spojeva u standardnim uvjetima (23 °C i 50% RH) te pri promjeni temperature i vlage (63 °C i 12% RH; 0 °C i 50% RH)	94
Slika 4.30. FTIR spektri WFU papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0, 48 i 96 h)	96
Slika 4.31. FTIR spektri WFC papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0, 48 i 96 h).....	96
Slika 4.32. FTIR spektri CW papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0, 48 i 96 h).....	97
Slika 4.33. FTIR spektri WF _{office} ¹ papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0, 48 i 96 h) ..	97
Slika 4.34. FTIR spektri CR _{office} papira prije i nakon izlaganja UV zračenju (0, 48 i 96 h)....	97
Slika 4.35. FTIR spektri WFU - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju	98
Slika 4.36. FTIR spektri WFC - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju.....	98
Slika 4.37. FTIR spektri CW - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju.....	99
Slika 4.38. FTIR spektri WF _{office} ¹ - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju	99
Slika 4.39. FTIR spektri CR _{office} - PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju	99
Slika 4.40. FTIR spektri WFU - nano-SiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)	100
Slika 4.41. FTIR spektri WFC - nano-SiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)	100
Slika 4.42. FTIR spektri CW - nano-SiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)	100
Slika 4.43. FTIR spektri WF _{office} ¹ - nano-SiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h).....	101

Slika 4.44. FTIR spektri CR _{office} - nano-SiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)	101
Slika 4.45. FTIR spektri WFU - nano-TiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)	101
Slika 4.46. FTIR spektri WFC - nano-TiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)	102
Slika 4.47. FTIR spektri CW - nano-TiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)	102
Slika 4.48. FTIR spektri WF _{office} ¹ - nano-TiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h).....	102
Slika 4.49. FTIR spektri CR _{office} - nano-TiO ₂ PVAc uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju (0 h, 48 h i 96 h)	103
Slika 4.50. Kapljice PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva na odabranim papirnim adherentima nakon 180 minuta sušenja	104
Slika 4.51. Skenirani uzorci obruba kapljica svih ispitivanih papir-adheziv kombinacija	104
Slika 4.52. Paketi podataka rezultata istraživanja	106
Slika 4.53. Smjernice za sustavno istraživanje kvalitete adhezijskih spojeva (PP_01)	107
Slika 4.54. Usporedba kvalitete adhezijskih spojeva (PP_02)	107
Slika 4.55. Usporedba kvalitete bešavno uvezanih knjiga (PP_03).....	108

PRILOG 2: POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Opće informacije i svojstva PVAc adheziva [5], [29], [31]	13
Tablica 2.2. Prednosti i nedostaci PVAc adheziva.....	14
Tablica 3.1. Svojstva Signokol L PVAc adheziva [87].....	31
Tablica 3.2. Osnovna svojstva i pripadajuće oznake papira	32
Tablica 3.3. Površinska napetost testnih tekućina (γ), njihova disperzijska (γ^d) i polarna (γ^p) komponenta	35
Tablica 3.4. ISO 19594:2017 stupnjevi kvalitete uveza s obzirom na čvrstoću uveza [76]	36
Tablica 3.5. Klasifikacija mjesta odvajanja lista papira [76]	36
Tablica 3.6. ISO 19594:2017 stupnjevi postojanosti kvalitete uveza prema CV [76]	37
Tablica 3.7. Definiranje oznaka i ocjena za vizualnu evaluaciju knjižnog bloka	38
Tablica 4.1. Debljina nanosa adheziva (d) na papirnim adherentima za morfološke analize, određivanje kontaktnih kutova i ispitivanje boje adheziva	53
Tablica 4.2. Debljina nanosa adheziva (d) kod T-spojeva za oba smjera toka vlakana (MD/CD) pri provedbi testova ljuštenja.....	54
Tablica 4.3. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}^1 knjižne blokove nakon hrapavljenja hrpta	55
Tablica 4.4. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}^1 knjižne blokove tehnikom lepezastog lijepljenja	56
Tablica 4.5. Otpornost (P_r) WF_{office}^1 T-spojeva na ljuštenje pri pritisnoj sili od 1, 3 i 5 kPa ..	58
Tablica 4.6. Otpornost (P_r) CW_{office} T-spojeva na ljuštenje pri pritisnoj sili od 1, 3 i 5 kPa ...	59
Tablica 4.7. Otpornost (P_r) WF_{office}^1 T-spojeva na ljuštenje pri 1, 12, 24 i 36 h prešanja	60
Tablica 4.8. Otpornost (P_r) CW_{office} T-spojeva na ljuštenje pri 1, 12, 24 i 36 h prešanja	60
Tablica 4.9. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na uzorcima papirnih adherenata (WF_{office}^1 , WF_{office}^2) i PVAc uzorcima s 0, 2,5 i 5% vode	61
Tablica 4.10. Slobodne površinske energije (γ), disperzijske komponente (γ^d), polarne komponente (γ^p) i disperzijski indeks (x^d) papirnih adherenata (WF_{office}^1 , WF_{office}^2) i PVAc adheziva s 0%, 2,5% i 5% vode (OWRK)	62
Tablica 4.11. Parametri adhezije – međupovršinska energija (γ_{12}), rad adhezije (W_{12}) i koeficijent močenja (S_{12}) između odabranih papirnih adherenata i PVAc adheziva s različitim udjelom vode	62
Tablica 4.12. Lista ispitivanih papir-adheziv uzoraka s pripadajućim oznakama	63

Tablica 4.13. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_00/A, P_1S/A, P_2S/A, P_3S/A, P_1T/A, P_2T/A, P_3T/A, P_00/B, P_1S/B, P_2S/B, P_3S/B, P_1T/B, P_2T/B, P_3T/B).....	64
Tablica 4.14. Slobodne površinske energije (γ), disperzijska komponenta (γ^d), polarna komponenta (γ^p), disperzijski indeks (x^d) i polarni indeks (x^p) papir-adheziv uzoraka.....	65
Tablica 4.15. Parametri adhezije – međupovršinska energija (γ_{12}), rad adhezije (W_{12}), koeficijent močenja (S_{12}) i razlika između disperzijskih indeksa papirnih adherenata i papir-adheziv uzoraka ($x_2^d - x_1^d$).....	66
Tablica 4.16. Karakterizacija papira određivanjem udjela vlage ($\omega[vlage]$), kalcijeva karbonata ($\omega[CaCO_3]$) i pepela ($\omega[pepela]$) te površinske upojnost (C_{60}) i indeksa kidanja (I) papira..	72
Tablica 4.17. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WFU knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima	74
Tablica 4.18. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WFC knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima	76
Tablica 4.19. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane CW knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima	77
Tablica 4.20. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF _{office} ¹ knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima	79
Tablica 4.21. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane CR _{office} knjižne blokove s PVAc adhezivom i nanomodificiranim PVAc adhezivima	81
Tablica 4.22. Otpornost (P_r) adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva uz izračun postotka poboljšanja otpornosti na ljuštenje prilikom upotrebe nanomodificiranih PVAc adheziva (MD/CD).....	83
Tablica 4.23. Vizualna evaluacije lakoće otvaranja i ukupnog dojma knjižnog bloka	86
Tablica 4.24. Faktor krutosti korištenih papira (CD)	86
Tablica 4.25. Naprezanje (σ) i deformacija epruvete (ϵ) PVAc adheziva	87
Tablica 4.26. Naprezanje (σ) i deformacija epruvete (ϵ) nano-SiO ₂ PVAc adheziva	87
Tablica 4.27. Naprezanje (σ) i deformacija epruvete (ϵ) nano-TiO ₂ PVAc adheziva	87
Tablica 4.28. Izračun površine ispod karakterističnih dijagrama naprezanja, odnosno žilavosti PVAc, nano-SiO ₂ PVAc i nano-TiO ₂ PVAc adheziva (U_T).....	89
Tablica 4.29. Youngov modul elastičnosti (E), naprezanje na granici linearnosti (σ_l), naprezanje u točki kidanja epruvete adheziva (σ_f) i deformacija prilikom kidanja epruvete adheziva (ϵ_f) za PVAc, nano-SiO ₂ PVAc i nano-TiO ₂ PVAc adheziv	89

Tablica 4.30. Kolorimetrijske vrijednosti (L^* , a^* , b^*) papirnih adherenata s PVAc i nanomodificiranim PVAc adhezivima i ukupna razlika u boji ($CIEDE_{2000}$)	90
Tablica 4.31. Otpornost (P_r) adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc adheziva i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima povišene (63 °C; 12% RH) i smanjene (0 °C; 50% RH) temperature.....	93
Tablica 4.32. Smanjenje otpornosti adhezijskih spojeva na ljuštenje pri promjeni temperature i vlage (63 °C i 12% RH; 0 °C i 50% RH).....	93
Tablica 4.33. Površine skeniranih kapljica PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva na različitim papirnim adherentima	105

PRILOG 3: POPIS KORIŠTENIH STANDARDA

1. ASTM D1151-00(2013) - Standard Practice for Effect of Moisture and Temperature on Adhesive Bonds
2. ASTM D1876-08(2015)e1 - Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)
3. TAPPI T 412 om-16 - Moisture in Pulp, Paper and Paperboard
4. TAPPI T 413 om-17 - Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 900°C
5. TAPPI T 441 om-13 - Water Absorptiveness of Sized (Non-bibulous) Paper, Paperboard, and Corrugated Fibreboard (Cobb Test)
6. TAPPI T 553 om-15 - Alkalinity of Paper as Calcium Carbonate (Alkaline Reserve of Paper)
7. TAPPI T 558 om-15 - Surface Wettability and Absorbency of Sheeted Materials Using an Automated Contact Angle Tester
8. ISO 11475:2017 - Paper and board – Determination of CIE whiteness, D65/degrees (outdoor daylight)
9. ISO 187:1990 – Paper, board and pulps – Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples
10. ISO 1924-2:2008 – Paper and board – Determination of tensile properties – Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min)
11. ISO 19594:2017 – Graphic technology – Test method for the determination of the binding strength for perfect-bound products – Page-pull test working upwards
12. ISO 527-3:2018 – Plastics – Determination of tensile properties – Part 3: Test conditions for films and sheets
13. ISO 9142:2003 – Adhesives – Guide to the election of standard laboratory ageing conditions for testing bonded joint

PRILOG 4: OPŠIRNIJI PRIKAZ REZULTATA ISTRAŽIVANJA

P4.1. SELEKCIJA UZORAKA MJERENJEM DEBLJINE NANOSA ADHEZIVA (poglavlje 4.1.)

Tablica P4.1. Debljina nanosa adheziva (*d*) na papirnim adherentima za morfološke analize, određivanje kontaktnih kutova i ispitivanje boje adheziva

UZORAK	IZMJERENE DEBLJINE [mm]																							
	PAPIR						PAPIR S PVA _c ADHEZIVOM						PAPIR S NANO-SiO ₂ PVA _c ADHEZIVOM						PAPIR S NANO-TiO ₂ PVA _c ADHEZIVOM					
	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}
1	0,120	0,083	0,134	0,108	0,102	0,100	0,188	0,163	0,206	0,170	0,157	0,164	0,193	0,168	0,202	0,170	0,160	0,176	0,185	0,149	0,212	0,176	0,161	0,178
2	0,121	0,083	0,133	0,109	0,104	0,099	0,199	0,165	0,207	0,167	0,167	0,170	0,197	0,152	0,208	0,172	0,163	0,184	0,186	0,171	0,205	0,172	0,164	0,165
3	0,123	0,083	0,135	0,110	0,104	0,099	0,187	0,157	0,202	0,177	0,159	0,183	0,178	0,147	0,219	0,166	0,167	0,170	0,198	0,173	0,204	0,180	0,159	0,160
4	0,122	0,082	0,134	0,108	0,104	0,103	0,196	0,162	0,203	0,168	0,165	0,181	0,185	0,145	0,209	0,170	0,167	0,173	0,198	0,160	0,215	0,176	0,164	0,180
5	0,121	0,087	0,135	0,106	0,104	0,101	0,180	0,162	0,200	0,168	0,170	0,186	0,194	0,155	0,200	0,173	0,162	0,179	0,174	0,167	0,217	0,165	0,169	0,163
6	0,122	0,082	0,135	0,108	0,103	0,100	0,193	0,153	0,206	0,174	0,165	0,186	0,176	0,143	0,211	0,164	0,162	0,167	0,197	0,152	0,218	0,170	0,161	0,185
7	0,122	0,085	0,134	0,108	0,100	0,100	0,193	0,158	0,209	0,171	0,163	0,174	0,171	0,149	0,203	0,176	0,165	0,180	0,184	0,162	0,203	0,178	0,175	0,167
8	0,124	0,082	0,134	0,111	0,102	0,100	0,185	0,160	0,226	0,168	0,161	0,176	0,184	0,158	0,208	0,166	0,159	0,170	0,184	0,174	0,208	0,172	0,158	0,164
9	0,121	0,083	0,134	0,110	0,099	0,101	0,188	0,158	0,224	0,175	0,166	0,183	0,181	0,144	0,214	0,174	0,163	0,175	0,179	0,157	0,217	0,172	0,174	0,181
10	0,123	0,085	0,133	0,107	0,099	0,101	0,193	0,159	0,205	0,170	0,167	0,173	0,175	0,153	0,206	0,169	0,160	0,186	0,189	0,157	0,219	0,164	0,177	0,160
\bar{d}	0,122	0,084	0,134	0,109	0,102	0,100	0,190	0,160	0,209	0,171	0,164	0,178	0,183	0,151	0,208	0,170	0,163	0,176	0,187	0,162	0,212	0,173	0,166	0,170
σ	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,005	0,003	0,008	0,003	0,004	0,007	0,008	0,007	0,005	0,004	0,003	0,006	0,008	0,008	0,006	0,005	0,007	0,009
							DEBLJINA NANOSA PVA _c ADHEZIVA						DEBLJINA NANOSA NANO-SiO ₂ PVA _c ADHEZIVA						DEBLJINA NANOSA NANO-TiO ₂ PVA _c ADHEZIVA					
							0,066	0,080	0,072	0,062	0,055	0,064	0,071	0,085	0,068	0,062	0,058	0,076	0,063	0,066	0,078	0,068	0,059	0,078
							0,077	0,082	0,073	0,059	0,065	0,070	0,075	0,069	0,074	0,064	0,061	0,084	0,064	0,088	0,071	0,064	0,062	0,065
							0,065	0,074	0,068	0,069	0,057	0,083	0,056	0,064	0,085	0,058	0,065	0,070	0,076	0,090	0,070	0,072	0,057	0,060
							0,074	0,079	0,069	0,060	0,063	0,081	0,063	0,062	0,075	0,062	0,065	0,073	0,076	0,077	0,081	0,068	0,062	0,080
							0,058	0,079	0,066	0,060	0,068	0,086	0,072	0,072	0,066	0,065	0,060	0,079	0,052	0,084	0,083	0,057	0,067	0,063
							0,071	0,070	0,072	0,066	0,063	0,086	0,054	0,060	0,077	0,056	0,060	0,067	0,075	0,069	0,084	0,062	0,059	0,085
							0,071	0,075	0,075	0,063	0,061	0,074	0,049	0,066	0,069	0,068	0,063	0,080	0,062	0,079	0,069	0,070	0,073	0,067
							0,063	0,077	0,092	0,060	0,059	0,076	0,062	0,075	0,074	0,058	0,057	0,070	0,062	0,091	0,074	0,064	0,056	0,064
							0,066	0,075	0,090	0,067	0,064	0,083	0,059	0,061	0,080	0,066	0,061	0,075	0,057	0,074	0,083	0,064	0,072	0,081
							0,071	0,076	0,071	0,062	0,065	0,073	0,053	0,070	0,072	0,061	0,058	0,086	0,067	0,074	0,085	0,056	0,075	0,060
\bar{d}	0,068	0,076	0,075	0,062	0,062	0,077	0,062	0,068	0,074	0,062	0,061	0,076	0,062	0,068	0,074	0,062	0,061	0,076	0,066	0,079	0,078	0,064	0,064	0,070
σ	0,005	0,003	0,008	0,003	0,004	0,007	0,008	0,007	0,005	0,004	0,003	0,006	0,008	0,007	0,005	0,004	0,003	0,006	0,008	0,008	0,006	0,005	0,007	0,009

Tablica P4.2. Debljina nanosa adheziva (d) kod T-spojeva za MD smjer toka vlaknaca pri provedbi testova ljuštenja

IZMJERENE DEBLJINE [mm]																								
UZORAK	PAPIR						T-SPOJ S PVA _c ADHEZIVOM (MD)						T-SPOJ S NANO-SiO ₂ PVA _c ADHEZIVOM (MD)						T-SPOJ S NANO-TiO ₂ PVA _c ADHEZIVOM (MD)					
	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}
1	0,120	0,083	0,134	0,108	0,102	0,100	0,359	0,236	0,320	0,278	0,249	0,254	0,290	0,272	0,364	0,273	0,247	0,291	0,244	0,270	0,345	0,270	0,255	0,255
2	0,121	0,083	0,133	0,109	0,104	0,099	0,311	0,218	0,269	0,264	0,301	0,259	0,317	0,225	0,368	0,256	0,322	0,256	0,332	0,215	0,269	0,249	0,255	0,241
3	0,123	0,083	0,135	0,110	0,104	0,099	0,280	0,295	0,344	0,287	0,276	0,267	0,265	0,236	0,374	0,262	0,264	0,214	0,245	0,219	0,367	0,293	0,254	0,281
4	0,122	0,082	0,134	0,108	0,104	0,103	0,288	0,288	0,330	0,273	0,238	0,311	0,322	0,270	0,272	0,252	0,239	0,265	0,287	0,236	0,273	0,296	0,252	0,269
5	0,121	0,087	0,135	0,106	0,104	0,101	0,294	0,219	0,365	0,264	0,255	0,263	0,314	0,218	0,393	0,263	0,260	0,270	0,299	0,316	0,280	0,287	0,275	0,238
6	0,122	0,082	0,135	0,108	0,103	0,100	0,328	0,273	0,339	0,263	0,241	0,253	0,286	0,206	0,350	0,253	0,270	0,246	0,325	0,261	0,292	0,258	0,261	0,243
7	0,122	0,085	0,134	0,108	0,100	0,100	0,358	0,244	0,328	0,271	0,289	0,273	0,325	0,317	0,269	0,255	0,285	0,274	0,311	0,223	0,378	0,293	0,256	0,241
8	0,124	0,082	0,134	0,111	0,102	0,100	0,257	0,217	0,377	0,250	0,240	0,258	0,311	0,236	0,354	0,331	0,248	0,301	0,316	0,286	0,395	0,272	0,262	0,322
9	0,121	0,083	0,134	0,110	0,099	0,101	0,289	0,293	0,356	0,330	0,241	0,266	0,305	0,204	0,276	0,279	0,234	0,243	0,277	0,258	0,380	0,316	0,256	0,340
10	0,123	0,085	0,133	0,107	0,099	0,101	0,268	0,238	0,331	0,270	0,258	0,272	0,246	0,302	0,324	0,258	0,230	0,265	0,330	0,250	0,357	0,226	0,236	0,263
\bar{d}	0,122	0,084	0,134	0,109	0,102	0,100	0,303	0,252	0,336	0,275	0,259	0,268	0,298	0,249	0,334	0,268	0,260	0,263	0,297	0,253	0,334	0,276	0,256	0,269
σ	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,033	0,030	0,028	0,021	0,021	0,016	0,025	0,038	0,044	0,023	0,026	0,024	0,031	0,030	0,047	0,025	0,009	0,034
DEBLJINA NANOSA PVA _c (MD)							DEBLJINA NANOSA NANO-SiO ₂ PVA _c (MD)						DEBLJINA NANOSA NANO-TiO ₂ PVA _c (MD)											
	0,115	0,069	0,052	0,061	0,045	0,053	0,046	0,105	0,096	0,056	0,043	0,090	0,000	0,103	0,077	0,053	0,051	0,054						
	0,067	0,051	0,001	0,047	0,097	0,058	0,073	0,058	0,100	0,039	0,118	0,055	0,088	0,048	0,001	0,032	0,051	0,040						
	0,036	0,128	0,076	0,070	0,072	0,066	0,021	0,069	0,106	0,045	0,060	0,013	0,001	0,052	0,099	0,076	0,050	0,080						
	0,044	0,121	0,062	0,056	0,034	0,110	0,078	0,103	0,004	0,035	0,035	0,064	0,043	0,069	0,005	0,079	0,048	0,068						
	0,050	0,052	0,097	0,047	0,051	0,062	0,070	0,051	0,125	0,046	0,056	0,069	0,055	0,149	0,012	0,070	0,071	0,037						
	0,084	0,106	0,071	0,046	0,037	0,052	0,042	0,039	0,082	0,036	0,066	0,045	0,081	0,094	0,024	0,041	0,057	0,042						
	0,114	0,077	0,060	0,054	0,085	0,072	0,081	0,150	0,001	0,038	0,081	0,073	0,067	0,056	0,110	0,076	0,052	0,040						
	0,013	0,050	0,109	0,033	0,036	0,057	0,067	0,069	0,086	0,114	0,044	0,100	0,072	0,119	0,127	0,055	0,058	0,121						
	0,045	0,126	0,088	0,113	0,037	0,065	0,061	0,037	0,008	0,062	0,030	0,042	0,033	0,091	0,112	0,099	0,052	0,139						
	0,024	0,071	0,063	0,053	0,054	0,071	0,002	0,135	0,056	0,041	0,026	0,064	0,086	0,083	0,089	0,009	0,032	0,062						
\bar{d}	0,059	0,085	0,068	0,058	0,055	0,067	0,054	0,082	0,066	0,051	0,056	0,062	0,053	0,086	0,065	0,059	0,052	0,069						
σ	0,033	0,030	0,028	0,021	0,021	0,016	0,025	0,038	0,044	0,023	0,026	0,024	0,031	0,030	0,047	0,025	0,009	0,034						

Tablica P4.3. Debljina nanosa adheziva (d) kod T-spojeva za CD smjer toka vlakana pri provedbi testova ljuštenja

IZMJERENE DEBLJINE [mm]																								
UZORAK	PAPIR						T-SPOJ S PVA _c ADHEZIVOM (CD)						T-SPOJ S NANO-SiO ₂ PVA _c ADHEZIVOM (CD)						T-SPOJ S NANO-TiO ₂ PVA _c ADHEZIVOM (CD)					
	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	WF _{office} ²	CR _{office}
1	0,120	0,083	0,134	0,108	0,102	0,100	0,304	0,235	0,303	0,253	0,277	0,278	0,292	0,249	0,336	0,267	0,274	0,261	0,290	0,235	0,313	0,261	0,270	0,251
2	0,121	0,083	0,133	0,109	0,104	0,099	0,271	0,229	0,322	0,315	0,268	0,246	0,284	0,288	0,323	0,254	0,246	0,260	0,278	0,260	0,332	0,231	0,284	0,270
3	0,123	0,083	0,135	0,110	0,104	0,099	0,263	0,261	0,312	0,261	0,255	0,277	0,291	0,229	0,308	0,252	0,244	0,262	0,297	0,246	0,344	0,269	0,247	0,264
4	0,122	0,082	0,134	0,108	0,104	0,103	0,271	0,271	0,324	0,255	0,233	0,245	0,310	0,259	0,313	0,230	0,255	0,275	0,285	0,273	0,354	0,292	0,233	0,254
5	0,121	0,087	0,135	0,106	0,104	0,101	0,276	0,257	0,349	0,256	0,243	0,255	0,284	0,226	0,328	0,244	0,252	0,271	0,290	0,238	0,336	0,265	0,266	0,266
6	0,122	0,082	0,135	0,108	0,103	0,100	0,274	0,219	0,337	0,248	0,231	0,238	0,277	0,232	0,327	0,273	0,243	0,275	0,286	0,206	0,330	0,231	0,264	0,263
7	0,122	0,085	0,134	0,108	0,100	0,100	0,303	0,225	0,330	0,258	0,255	0,259	0,284	0,271	0,339	0,244	0,236	0,242	0,296	0,217	0,330	0,276	0,231	0,256
8	0,124	0,082	0,134	0,111	0,102	0,100	0,303	0,215	0,338	0,246	0,239	0,259	0,303	0,225	0,325	0,264	0,228	0,255	0,283	0,232	0,310	0,289	0,236	0,238
9	0,121	0,083	0,134	0,110	0,099	0,101	0,317	0,221	0,326	0,253	0,246	0,249	0,289	0,224	0,340	0,261	0,234	0,247	0,282	0,222	0,308	0,254	0,249	0,238
10	0,123	0,085	0,133	0,107	0,099	0,101	0,315	0,244	0,332	0,260	0,240	0,250	0,298	0,213	0,355	0,295	0,240	0,243	0,272	0,243	0,328	0,259	0,235	0,271
\bar{d}	0,122	0,084	0,134	0,109	0,102	0,100	0,290	0,238	0,327	0,261	0,249	0,256	0,291	0,242	0,329	0,258	0,245	0,259	0,286	0,237	0,328	0,263	0,252	0,257
σ	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,019	0,019	0,013	0,019	0,014	0,013	0,009	0,023	0,013	0,017	0,012	0,012	0,007	0,019	0,014	0,020	0,018	0,011
DEBLJINA NANOSA PVA _c (CD)							DEBLJINA NANOSA NANO-SiO ₂ PVA _c (CD)						DEBLJINA NANOSA NANO-TiO ₂ PVA _c (CD)											
	0,060	0,068	0,035	0,036	0,073	0,077	0,048	0,082	0,068	0,050	0,070	0,060	0,046	0,068	0,045	0,044	0,066	0,050						
	0,027	0,062	0,054	0,098	0,064	0,045	0,040	0,121	0,055	0,037	0,042	0,059	0,034	0,093	0,064	0,014	0,080	0,069						
	0,019	0,094	0,044	0,044	0,051	0,076	0,047	0,062	0,040	0,035	0,040	0,061	0,053	0,079	0,075	0,052	0,043	0,063						
	0,027	0,104	0,056	0,038	0,029	0,044	0,066	0,092	0,045	0,013	0,051	0,074	0,041	0,106	0,086	0,075	0,029	0,053						
	0,032	0,090	0,081	0,039	0,039	0,054	0,040	0,059	0,060	0,027	0,048	0,070	0,046	0,071	0,068	0,048	0,062	0,065						
	0,030	0,052	0,069	0,031	0,027	0,037	0,033	0,065	0,059	0,056	0,039	0,074	0,042	0,039	0,062	0,014	0,060	0,062						
	0,059	0,058	0,062	0,041	0,051	0,058	0,040	0,104	0,071	0,027	0,032	0,041	0,052	0,050	0,062	0,059	0,027	0,055						
	0,059	0,048	0,070	0,029	0,035	0,058	0,059	0,058	0,057	0,047	0,024	0,054	0,039	0,065	0,042	0,072	0,032	0,037						
	0,073	0,054	0,058	0,036	0,042	0,048	0,045	0,057	0,072	0,044	0,030	0,046	0,038	0,055	0,040	0,037	0,045	0,037						
	0,071	0,077	0,064	0,043	0,036	0,049	0,054	0,046	0,087	0,078	0,036	0,042	0,028	0,076	0,060	0,042	0,031	0,070						
\bar{d}	0,046	0,071	0,059	0,044	0,045	0,055	0,047	0,075	0,061	0,041	0,041	0,058	0,042	0,070	0,060	0,046	0,047	0,056						
σ	0,019	0,019	0,013	0,019	0,014	0,013	0,009	0,023	0,013	0,017	0,012	0,012	0,007	0,019	0,014	0,020	0,018	0,011						

P4.2. UTJECAJ TEHNIKE LIJEPLJENJA NA ČVRSTOĆU UVEZA KNJIGE (poglavlje 4.2.)

Tablica P4.4. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}^1 knjižne blokove nakon hrapavljenja hrpta

WF _{office} ¹ + PVAc (hrapavljenje)	ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]						
	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL_{BS}	CV	QL_{CV}
	1	3,976	A	3,146	A	3,220	A	6,268	B	4,153	0,375	> 4,1	nedovoljna	0,090	vrlo dobra
	2	3,561	A	5,317	A	11,244	D	8,854	C	5,911	2,995	> 5,9	dovoljna	0,507	nedovoljna
	3	5,902	A	5,098	A	5,780	A	6,244	A	5,756	0,480	5,7	dovoljna	0,083	vrlo dobra
	4	7,805	B	8,805	B	5,951	A	3,561	A	6,531	1,182	> 6,5	dobra	0,181	dovoljna
	5	2,439	A	8,244	B	3,805	A	10,537	C	6,256	2,478	> 6,2	dobra	0,396	nedovoljna
	6	2,073	A	8,049	C	8,927	C	4,268	A	5,829	3,045	> 5,8	dovoljna	0,522	nedovoljna
	7	3,829	A	5,854	B	7,341	A	7,341	B	6,091	1,440	> 6,1	dobra	0,236	nedovoljna
	8	9,390	D	7,341	A	3,732	A	9,585	D	5,537	2,353	5,5	dovoljna	0,425	nedovoljna
	\overline{BS}	4,226		6,482		5,537		6,725							
	σ	1,856		1,820		1,949		2,266							
	\overline{BS}	6,188													
	σ	2,460													
	BS	> 6,2 N/cm													
	QL_{BS}	dobra izdržljivost													
	CV	0,398													
	QL_{CV}	nedovoljna postojanost													

Tablica P4.5. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}^1 knjižne blokove tehnikom lepezastog lijepljenja

ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]										REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
UZORAK	10%		25%		50%		90%		\bar{BS}	σ	BS	QL_{BS}	CV	QL_{CV}	
	1	3,958	A	9,042	A	4,083	A	15,667	D	5,694	2,368	5,7	dovoljna	0,416	nedovoljna
	2	9,292	A	9,562	A	8,896	A	7,937	B	8,922	0,616	> 8,9	vrlo dobra	0,069	vrlo dobra
	3	5,646	A	9,437	A	15,271	D	9,042	C	8,042	1,702	> 8,0	vrlo dobra	0,212	nedovoljna
	4	9,646	A	6,417	A	8,917	B	10,125	D	8,327	1,383	> 8,3	vrlo dobra	0,166	dovoljna
	5	7,104	C	8,958	C	7,620	A	14,875	D	7,894	0,781	> 7,9	vrlo dobra	0,099	vrlo dobra
	6	9,333	A	9,312	B	8,875	A	18,208	D	9,173	0,211	> 9,2	vrlo dobra	0,023	vrlo dobra
	7	8,708	A	9,167	A	9,562	A	9,062	C	9,125	0,304	> 9,1	vrlo dobra	0,033	vrlo dobra
	8	7,937	A	9,208	A	5,187	A	5,792	C	7,031	1,620	> 7,0	vrlo dobra	0,230	nedovoljna
	\bar{BS}	7,703		8,888		7,591		7,958							
σ	1,892		0,952		1,967		1,331								
\bar{BS}	8,063														
σ	1,701														
BS	> 8,1 N/cm														
QL_{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,211														
QL_{CV}	nedovoljna postojanost														

P4.3. UTJECAJ JAČINE PRITISNE SILE I VREMENA PREŠANJA NA ČVRSTOĆU ADHEZIJSKOG SPOJA (poglavlje 4.3.)

Tablice P4.6. – P4.8. Otpornost (P_r) WF_{office}¹ T-spojeva na ljuštenje pri pritisknoj sili od 1, 3 i 5 kPa

$\approx 1 \text{ kPa}$		P_r (MD)	P_r (CD)
UZORAK		[N/m]	[N/m]
T-SPOJ WF _{office} ¹ + PVAc	1	140	80
	2	140	80
	3	200	100
	4	200	120
	5	200	120
	6	240	120
	7	240	120
	8	240	120
	9	260	120
	10	260	140
\bar{P}_r		212,00	112,00
σ		42,14	18,33

$\approx 3 \text{ kPa}$		P_r (MD)	P_r (CD)
UZORAK		[N/m]	[N/m]
T-SPOJ WF _{office} ¹ + PVAc	1	160	100
	2	160	120
	3	220	120
	4	220	120
	5	240	120
	6	260	140
	7	260	140
	8	260	160
	9	280	160
	10	280	160
\bar{P}_r		234,00	134,00
σ		22,00	20,10

$\approx 5 \text{ kPa}$		P_r (MD)	P_r (CD)
UZORAK		[N/m]	[N/m]
T-SPOJ WF _{office} ¹ + PVAc	1	140	80
	2	160	100
	3	200	120
	4	220	120
	5	220	120
	6	240	120
	7	260	140
	8	260	140
	9	260	160
	10	260	180
\bar{P}_r		222,00	128,00
σ		41,42	27,13

Tablice P4.9. – P4.11. Otpornost (P_r) CR_{office} T-spojeva na ljuštenje pri pritisknoj sili od 1, 3 i 5 kPa

$\approx 1 \text{ kPa}$		P_r (MD)	P_r (CD)
UZORAK		[N/m]	[N/m]
T-SPOJ CW _{office} + PVAc	1	160	80
	2	160	80
	3	160	100
	4	160	100
	5	180	100
	6	200	120
	7	200	120
	8	220	120
	9	240	140
	10	240	140
\bar{P}_r		192,00	110,00
σ		31,24	20,49

$\approx 3 \text{ kPa}$		P_r (MD)	P_r (CD)
UZORAK		[N/m]	[N/m]
T-SPOJ CW _{office} + PVAc	1	200	120
	2	200	140
	3	220	140
	4	220	140
	5	220	140
	6	220	140
	7	240	140
	8	240	160
	9	240	160
	10	260	160
\bar{P}_r		226,00	144,00
σ		18,00	12,00

$\approx 5 \text{ kPa}$		P_r (MD)	P_r (CD)
UZORAK		[N/m]	[N/m]
T-SPOJ CW _{office} + PVAc	1	140	80
	2	160	100
	3	200	120
	4	200	120
	5	200	120
	6	240	120
	7	240	140
	8	240	140
	9	240	140
	10	260	160
\bar{P}_r		212,00	124,00
σ		37,09	21,54

Tablice P4.12. – P4.15. Otpornost (P_r) WF_{office}¹ T-spojeva na ljuštenje pri 1 h, 12 h, 24 h i 36 h prešanja

T-SPOJ WF _{office} ¹ + PVAc	1 h	P _r (MD)	P _r (CD)
	UZORAK	[N/m]	[N/m]
	1	160	100
	2	160	120
	3	220	120
	4	220	120
	5	240	120
	6	260	140
	7	260	140
	8	260	160
	9	280	160
	10	280	160
	\bar{P}_r	234,00	134,00
	σ	42,00	20,10

T-SPOJ WF _{office} ¹ + PVAc	12 h	P _r (MD)	P _r (CD)
	UZORAK	[N/m]	[N/m]
	1	140	80
	2	160	100
	3	180	120
	4	200	120
	5	200	120
	6	240	120
	7	240	120
	8	240	140
	9	240	140
	10	240	140
	\bar{P}_r	208,00	120,00
	σ	36,00	17,89

T-SPOJ WF _{office} ¹ + PVAc	24 h	P _r (MD)	P _r (CD)
	UZORAK	[N/m]	[N/m]
	1	140	80
	2	140	80
	3	180	100
	4	200	120
	5	220	120
	6	220	120
	7	220	120
	8	240	140
	9	240	140
	10	240	140
	\bar{P}_r	204,00	116,00
	σ	36,66	21,54

T-SPOJ WF _{office} ¹ + PVAc	36 h	P _r (MD)	P _r (CD)
	UZORAK	[N/m]	[N/m]
	1	120	80
	2	140	80
	3	160	80
	4	160	100
	5	180	100
	6	200	100
	7	200	120
	8	220	140
	9	220	140
	10	220	140
	\bar{P}_r	182,00	108,00
	σ	34,00	24,00

Tablice P4.16. – P4.19. Otpornost (P_r) CR_{office} T-spojeva na ljuštenje pri 1 h, 12 h, 24 h i 36 h prešanja

T-SPOJ CW _{office} + PVAc	1 h	P _r (MD)	P _r (CD)
	UZORAK	[N/m]	[N/m]
	1	200	120
	2	200	140
	3	220	140
	4	220	140
	5	220	140
	6	220	140
	7	240	140
	8	240	160
	9	240	160
	10	260	160
	\bar{P}_r	226,00	144,00
	σ	18,00	12,00

T-SPOJ CW _{office} + PVAc	12 h	P _r (MD)	P _r (CD)
	UZORAK	[N/m]	[N/m]
	1	160	100
	2	160	100
	3	180	100
	4	180	120
	5	180	120
	6	200	120
	7	200	140
	8	22	140
	9	220	160
	10	240	160
	\bar{P}_r	176,00	126,00
	σ	56,06	22,00

T-SPOJ CW _{office} + PVAc	24 h	P _r (MD)	P _r (CD)
	UZORAK	[N/m]	[N/m]
	1	140	80
	2	140	80
	3	160	100
	4	160	100
	5	180	120
	6	180	120
	7	180	120
	8	200	120
	9	200	140
	10	220	160
	\bar{P}_r	176,00	114,00
	σ	24,98	23,75

T-SPOJ CW _{office} + PVAc	36 h	P _r (MD)	P _r (CD)
	UZORAK	[N/m]	[N/m]
	1	140	80
	2	140	80
	3	140	80
	4	140	80
	5	140	100
	6	160	100
	7	180	100
	8	180	100
	9	200	120
	10	220	120
	\bar{P}_r	164,00	96,00
	σ	28,00	14,97

P4.4. ODREĐIVANJE OPTIMALNOG UDJELA VODE U PVAc ADHEZIVU (poglavlje 4.4.)

Tablice P4.20. – P4.21. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na uzorcima papirnih adherenata (WF_{office}¹, WF_{office}²)

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
WF _{office} ¹	1	111,8	45,7	92,5
	2	117,1	47,2	86,0
	3	109,6	41,9	93,0
	4	108,5	44,7	85,6
	5	110,0	38,5	85,5
	6	110,7	49,9	87,8
	7	111,7	43,8	87,4
	8	109,8	46,0	91,6
	9	108,5	39,6	91,2
	10	111,7	43,1	89,4
	$\bar{\theta}$	110,94	44,04	89,00
	σ	2,36	3,28	2,77

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
WF _{office} ²	1	111,7	40,5	95,9
	2	112,8	45,4	89,0
	3	109,2	49,0	90,2
	4	111,0	35,7	88,1
	5	108,6	43,6	99,3
	6	115,2	41,7	96,1
	7	109,1	44,2	99,2
	8	116,2	33,7	99,3
	9	113,4	43,6	93,4
	10	114,6	48,4	92,5
	$\bar{\theta}$	112,16	42,55	94,29
	σ	2,56	4,68	4,10

Tablice P4.22. – P4.23. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na uzorcima PVAc adheziva s 0% i 2,5% vode

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
PVAc (0 % vode)	1	76,0	38,1	72,4
	2	76,7	36,8	73,4
	3	80,7	41,8	70,6
	4	83,1	39,4	71,4
	5	84,3	38,6	72,7
	6	86,3	38,7	71,2
	7	88,2	30,3	71,2
	8	87,0	43,3	72,8
	9	87,6	50,2	73,5
	10	86,2	37,6	73,6
	$\bar{\theta}$	83,61	39,48	72,28
	σ	4,21	4,83	1,04

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
PVAc (2,5 % vode)	1	90,6	35,5	74,9
	2	95,7	37,3	75,3
	3	97,8	36,5	70,7
	4	94,2	38,7	72,1
	5	83,8	38,4	70,0
	6	90,5	38,1	69,3
	7	79,3	38,2	65,1
	8	76,6	38,2	68,2
	9	83,9	36,4	59,4
	10	72,7	39,3	60,2
	$\bar{\theta}$	86,51	37,66	68,52
	σ	8,12	1,13	5,21

Tablica P4.24. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na uzorcima PVAc adheziva s 5% vode

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
PVAc (5 % vode)	1	73,1	37,3	75,7
	2	70,2	47,8	74,3
	3	81,3	40,2	70,9
	4	78,5	36,1	73,9
	5	80,1	46,7	74,8
	6	79,7	38,5	75,7
	7	81,6	38,7	75,3
	8	69,7	40,8	77,9
	9	81,3	45,1	75,1
	10	76,6	38,3	78,9
	$\bar{\theta}$	77,21	40,95	75,25
	σ	4,39	3,91	2,06

P4.5. ODREĐIVANJE OPTIMALNOG UDJELA NANOČESTICA U PVAc ADHEZIVU (poglavlje 4.5.)

Tablice P4.25. – P4.26. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_00/A i P_1S/A)

P_00/A		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
	1	44,4	37,7	68,3
	2	43,2	35,5	68,2
	3	42,9	35,3	64,3
	4	41,8	34,0	63,3
	5	40,5	33,3	63,6
	6	39,5	31,1	62,3
	7	39,7	35,3	61,3
	8	42,3	34,1	61,4
	9	41,4	31,6	63,5
	10	43,3	37,2	65,6
	$\bar{\theta}$	41,90	34,51	64,18
	σ	1,55	2,05	2,37

P_1S/A		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
	1	68,9	38,7	68,9
	2	68,1	38,5	68,6
	3	64,9	38,5	65,8
	4	58,9	38,6	63,7
	5	58,9	38,2	63,9
	6	59,9	38,2	63,3
	7	57,4	38,3	59,8
	8	57,9	37,9	60,8
	9	58,9	36,9	63,8
	10	60,3	36,7	65,7
	$\bar{\theta}$	61,41	38,05	64,43
	σ	4,05	0,66	2,79

Tablice P4.27. – P4.28. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_2S/A i P_3S/A)

P_2S/A		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
	1	61,5	40,5	62,7
	2	61,5	38,3	60,2
	3	61,4	38,4	59,9
	4	61,0	38,3	60,2
	5	60,9	38,1	59,2
	6	59,8	37,6	58,8
	7	59,6	37,4	58,7
	8	61,2	37,1	60,1
	9	62,3	36,2	62,2
	10	61,3	38,3	61,3
	$\bar{\theta}$	61,05	38,02	60,33
	σ	0,77	1,06	1,29

P_3S/A		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
	1	53,1	39,8	65,3
	2	51,6	37,8	65,1
	3	50,0	37,4	63,3
	4	49,3	36,9	62,1
	5	49,2	35,7	61,2
	6	49,1	34,6	60,7
	7	48,5	35,7	59,7
	8	48,6	35,6	59,2
	9	49,9	35,9	58,7
	10	50,9	35,9	61,1
	$\bar{\theta}$	50,02	36,53	61,64
	σ	1,38	1,41	2,19

Tablice P4.29. – P4.30. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_1T/A i P_2T/A)

P_1T/A		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
	1	63,4	37,1	61,9
	2	61,1	36,5	59,8
	3	59,7	37,1	59,3
	4	59,5	36,5	55,9
	5	59,3	35,1	55,5
	6	54,5	34,1	55,4
	7	59,1	34,4	55,4
	8	59,3	34,3	55,8
	9	59,2	33,2	53,8
	10	60,5	33,1	58,1
	$\bar{\theta}$	59,56	35,14	57,09
	σ	2,10	1,47	2,42

P_2T/A		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
	1	59,6	38,7	68,4
	2	56,6	38,5	68,4
	3	56,2	38,5	68,3
	4	55,2	35,9	66,0
	5	54,9	34,8	63,1
	6	54,6	32,9	62,2
	7	53,9	32,9	61,6
	8	54,6	34,9	61,0
	9	54,8	35,5	60,6
	10	54,9	34,9	65,6
	$\bar{\theta}$	55,53	35,75	64,52
	σ	1,55	2,06	3,02

Tablice P4.31. – P4.32. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_3T/A i P_00/B)

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_3T/A	1	60,1	39,9	69,5
	2	59,2	39,1	68,5
	3	59,6	38,1	68,5
	4	59,3	37,8	66,9
	5	53,9	37,1	66,9
	6	55,7	35,9	66,5
	7	54,5	34,9	63,9
	8	55,8	33,4	61,8
	9	56,6	33,4	61,7
	10	57,9	36,5	60,3
	$\bar{\theta}$	57,26	36,62	65,45
	σ	2,14	2,12	3,11

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_00/B	1	91,5	45,9	69,9
	2	90,1	39,9	69,3
	3	86,0	33,4	65,5
	4	74,1	41,0	73,1
	5	77,1	41,5	75,1
	6	84,1	43,6	69,7
	7	76,0	41,9	65,5
	8	80,0	42,9	68,6
	9	84,3	43,9	65,8
	10	75,3	43,9	65,5
	$\bar{\theta}$	81,85	41,79	68,80
	σ	5,94	3,24	3,20

Tablice P4.33. – P4.34. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_1S/B i P_2S/B)

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_1S/B	1	76,5	36,2	63,2
	2	74,5	37,3	64,4
	3	72,2	38,1	71,2
	4	69,8	38,2	75,4
	5	69,1	37,9	75,7
	6	61,1	38,1	73,8
	7	64,1	32,3	72,8
	8	75,1	34,2	69,7
	9	73,1	31,2	64,9
	10	68,5	30,5	73,7
	$\bar{\theta}$	70,40	35,40	70,48
	σ	4,67	2,93	4,48

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_2S/B	1	79,7	39,4	68,9
	2	79,2	41,1	67,7
	3	65,3	42,4	68,8
	4	78,6	37,8	65,4
	5	69,8	39,3	64,8
	6	79,8	36,9	64,2
	7	81,0	36,9	62,5
	8	81,6	41,0	63,1
	9	79,1	38,1	60,8
	10	83,5	39,4	68,8
	$\bar{\theta}$	77,76	39,23	65,50
	σ	5,38	1,76	2,78

Tablice P4.35. – P4.36. Izmjereni kontaktni kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_3S/B i P_1T/B)

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_3S/B	1	79,9	32,4	70,1
	2	78,5	32,9	63,1
	3	83,6	38,1	62,5
	4	74,9	37,0	63,3
	5	69,6	36,7	63,1
	6	66,9	41,6	64,1
	7	74,1	39,9	61,1
	8	69,9	40,7	62,1
	9	73,0	37,9	59,9
	10	82,3	39,6	62,3
	$\bar{\theta}$	75,27	37,68	63,16
	σ	5,37	2,92	2,57

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_1T/B	1	81,3	37,7	70,4
	2	72,9	34,4	73,9
	3	70,3	35,0	68,1
	4	63,4	34,5	69,1
	5	62,0	32,0	66,5
	6	69,1	30,0	63,0
	7	80,6	36,2	62,3
	8	81,1	34,7	61,4
	9	69,3	37,1	70,0
	10	72,3	32,5	71,0
	$\bar{\theta}$	72,23	34,41	67,57
	σ	6,60	2,25	3,95

Tablice P4.37. – P4.38. Izmjereni kontakti kutovi testnih tekućina (voda, dijodometan, glicerol) na papir-adheziv uzorcima (P_2T/B i P_3T/B)

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_2T/B	1	59,2	37,9	61,5
	2	56,9	37,9	62,6
	3	54,8	36,8	62,6
	4	51,1	35,2	60,6
	5	51,4	32,1	68,5
	6	58,4	33,1	61,3
	7	59,1	37,0	61,9
	8	55,9	37,1	59,8
	9	58,1	34,2	67,4
	10	61,0	31,2	69,5
	$\bar{\theta}$	56,59	35,25	63,57
	σ	3,15	2,34	3,34

		VODA [°]	DIJODOMETAN [°]	GLICEROL [°]
P_3T/B	1	75,0	38,9	64,5
	2	63,0	37,9	61,1
	3	69,5	34,4	54,9
	4	75,3	33,2	53,6
	5	70,1	32,2	61,1
	6	62,4	37,9	62,0
	7	63,5	39,0	63,5
	8	59,4	40,3	64,2
	9	71,1	38,9	54,7
	10	59,5	38,9	58,9
	$\bar{\theta}$	66,88	37,16	59,85
	σ	5,73	2,67	3,91

P4.6. KEMIJSKA I FIZIKALNA KARAKTERIZACIJA PAPIRA (poglavlje 4.6.)

Tablice P4.39. – P4.41. Karakterizacija papira određivanjem udjela vlage (ω [vlage]) u papiru, površinske upojnosti (C_{60}) i indeksa kidanja (I) papira

PAPIR	m (uzorka) [g]	ω (vlage) [%]	$\bar{\omega}$	σ
WFU	5,14	4,26	4,05	0,331
	5,16	3,68		
	5,18	4,06		
	5,11	3,72		
	5,09	4,52		
	5,16	3,88		
	5,16	4,48		
	5,15	4,44		
	5,11	3,69		
	5,08	3,75		
WFC	5,05	2,58	2,63	0,195
	5,17	2,52		
	5,03	2,79		
	5,07	2,37		
	5,13	2,91		
	5,12	2,99		
	5,06	2,46		
	5,13	2,67		
	5,11	2,60		
	5,08	2,45		
CW	5,23	4,59	4,30	0,309
	5,17	4,45		
	5,11	4,31		
	5,27	3,80		
	5,05	4,36		
	5,13	4,38		
	5,17	4,68		
	5,08	3,75		
	5,11	4,61		
	5,19	4,09		
WF ¹ _{Office}	5,12	4,89	4,78	0,235
	5,08	4,93		
	5,10	4,87		
	5,09	4,98		
	5,12	4,90		
	5,12	4,69		
	5,11	4,78		
	5,04	4,14		
	5,05	4,95		
	5,03	4,69		
CR _{office}	5,13	3,91	4,06	0,249
	5,13	3,70		
	5,03	4,58		
	5,27	3,98		
	5,11	4,11		
	5,10	4,28		
	5,08	4,11		
	5,22	3,78		
	5,09	3,88		
	5,08	4,23		

PAPIR	m (uzorka) [g]	m (uzorka nakon 60 s) [g]	C ₆₀ [g/m ²]	C ₆₀	σ
WFU (A strana)	1,5028	1,7758	27,30	30,19	2,020
	1,5445	1,8342	28,97		
	1,5255	1,8582	33,27		
	1,5359	1,8482	31,23		
	1,5028	1,8045	30,17		
WFU (B strana)	1,5328	1,8190	28,62	29,33	2,151
	1,5564	1,8816	32,52		
	1,5443	1,8156	27,13		
	1,5076	1,7800	27,24		
	1,4956	1,8069	31,13		
WFC (A strana)	1,7640	2,4141	65,01	64,86	1,036
	1,7612	2,3905	62,93		
	1,7664	2,4150	64,86		
	1,7775	2,4341	65,66		
	1,7760	2,4345	65,85		
WFC (B strana)	1,7595	2,4129	65,34	65,66	2,299
	1,7535	2,4147	66,12		
	1,7605	2,3761	61,56		
	1,7660	2,4508	68,48		
	1,7615	2,4297	66,82		
CW (A strana)	1,3660	1,6638	29,78	29,10	0,833
	1,3750	1,6647	28,97		
	1,3698	1,6699	30,01		
	1,3447	1,6210	27,63		
	1,3670	1,6583	29,13		
CW (B strana)	1,3623	1,6798	31,75	30,14	1,481
	1,3739	1,6644	29,05		
	1,3807	1,7007	32,00		
	1,3741	1,6700	29,59		
	1,3631	1,6460	28,29		
WF ¹ _{Office} (A strana)	1,2751	1,6786	40,35	41,43	1,628
	1,2595	1,6792	41,97		
	1,2715	1,6600	38,85		
	1,2593	1,6927	43,34		
	1,2635	1,6900	42,65		
WF ¹ _{Office} (B strana)	1,2711	1,6903	41,92	41,27	2,517
	1,2686	1,7255	45,69		
	1,2620	1,6666	40,46		
	1,2634	1,6646	40,12		
	1,2630	1,6445	38,15		
CR _{office} (A strana)	1,1823	1,4644	28,21	25,28	1,799
	1,2090	1,4479	23,89		
	1,1882	1,4433	25,51		
	1,1595	1,4175	25,80		
	1,1805	1,4102	22,97		
CR _{office} (B strana)	1,1847	1,5007	31,60	26,03	2,955
	1,1783	1,4074	22,91		
	1,1578	1,4149	25,71		
	1,1791	1,4341	25,50		
	1,1774	1,4218	24,44		

	MD				CD					
PAPIR	F [N]	\bar{F}	σ	\bar{S} [kN/m]	\bar{I} [Nm/g]	F [N]	\bar{F}	σ	\bar{S} [kN/m]	\bar{I} [Nm/g]
WFU	6,5	7,20	0,387	4,709	47,088	3,3	3,55	0,326	2,322	23,217
	7,9					4,3				
	7,4					3,4				
	7,3					3,5				
	7,4					3,5				
	6,6					4,0				
	7,1					3,2				
	7,4					3,3				
	7,1					3,6				
	7,3					3,4				
WFC	5,8	5,57	0,403	3,643	31,676	3,3	3,23	0,119	2,117	18,369
	5,0					3,3				
	5,0					3,2				
	5,4					3,3				
	5,8					3,3				
	5,9					3,4				
	5,5					3,0				
	5,8					3,1				
	6,3					3,3				
	5,2					3,1				
CW	5,9	6,28	0,183	4,107	45,635	2,5	2,33	0,162	1,526	16,931
	6,2					2,4				
	6,6					2,3				
	6,4					2,3				
	6,3					2,3				
	6,2					2,0				
	6,4					2,5				
	6,4					2,4				
	6,3					2,5				
	6,1					2,1				
WF ¹ _{Office}	9,1	9,30	0,253	6,082	76,028	3,5	3,48	0,147	2,276	28,449
	9,6					3,4				
	8,7					3,3				
	9,6					3,5				
	9,3					3,6				
	9,3					3,4				
	9,5					3,8				
	9,3					3,4				
	9,2					3,6				
	9,4					3,3				
CR _{office}	5,3	5,03	0,190	3,290	41,120	2,3	1,71	0,336	1,118	13,979
	5,2					2,3				
	5,0					1,4				
	5,0					1,3				
	4,7					1,5				
	5,0					1,5				
	5,1					1,9				
	5,3					1,7				
	4,9					1,5				
	4,8					1,7				

Tablica P4.42. Karakterizacija papira određivanjem udjela kalcijeva karbonata ($\omega[CaCO_3]$) u papiru

PAPIR	m (uzorka) [g]	m (uzorka bez vlage) [g]	V (NaOH) [mL]	$\omega (CaCO_3)$ [%]	$\bar{\omega}$	σ
WFU	0,503	1,22	11,10	36,49	37,74	0,887
	1,09	1,04	12,00	38,32		
	1,09	1,04	12,00	38,42		
WFC	1,05	1,02	9,50	51,55	52,26	0,907
	1,06	1,03	9,00	53,54		
	1,19	1,16	8,00	51,70		
CW	1,07	1,02	13,50	31,77	30,92	0,608
	1,11	1,05	13,60	30,37		
	1,13	1,08	13,40	30,62		
WF _{office} ¹	1,10	1,05	15,90	19,53	20,50	0,684
	1,00	0,95	16,00	20,98		
	1,00	0,95	16,00	20,98		
CR _{office}	1,26	1,21	13,70	26,00	27,27	0,956
	1,10	1,05	14,20	27,50		
	1,07	1,03	14,20	28,30		

Tablica P4.43. Karakterizacija papira određivanjem udjela pepela ($\omega[pepela]$) u papiru

PAPIR	m (uzorka) [g]	m (uzorka bez vlage) [g]	m (uzorka nakon 900°) [g]	ω (pepela) [%]	$\bar{\omega}$	σ
WFU	0,503	0,482	0,081	16,77	16,47	0,225
	0,503	0,503	0,082	16,39		
	0,503	0,506	0,082	16,24		
WFC	0,502	0,489	0,153	31,31	30,75	0,458
	0,503	0,503	0,152	30,19		
	0,508	0,495	0,152	30,74		
CW	0,505	0,483	0,068	14,06	13,62	0,362
	0,503	0,503	0,066	13,17		
	0,505	0,483	0,066	13,61		
WF _{office} ¹	0,507	0,483	0,071	14,79	13,67	0,788
	0,498	0,498	0,066	13,19		
	0,508	0,508	0,066	13,05		
CR _{office}	0,505	0,485	0,083	17,08	16,62	0,322
	0,508	0,508	0,083	16,38		
	0,503	0,503	0,083	16,41		

P4.7. ODREĐIVANJE ČVRSTOĆE UVEZA BEŠAVNO UVEZANIH KNJIGA POVLAČENJEM STRANICA KNJIGE (page pull test) (poglavlje 4.7.)

Tablica P4.44. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WFU knjižne blokove s PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WFU + PVAc	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL_{BS}	CV	QL_{CV}
	1	9,896	A	5,646	B	9,438	A	18,354	D	8,327	1,905	8,3	vrlo dobra	0,229	nedovoljna
	2	7,854	A	9,438	B	9,396	A	9,833	C	9,130	0,756	> 9,1	vrlo dobra	0,083	vrlo dobra
	3	8,458	A	13,979	D	8,396	A	18,271	D	8,427	0,031	8,4	vrlo dobra	0,004	vrlo dobra
	4	9,958	C	9,708	A	9,792	B	9,646	A	9,776	0,117	> 9,8	vrlo dobra	0,012	vrlo dobra
	5	9,604	A	8,833	B	9,500	A	16,875	D	9,312	0,342	> 9,3	vrlo dobra	0,037	vrlo dobra
	6	9,958	A	9,938	B	4,792	B	9,271	A	8,490	2,153	> 8,5	vrlo dobra	0,254	nedovoljna
	7	9,708	A	18,354	D	8,542	A	16,375	D	9,125	0,583	9,1	vrlo dobra	0,064	vrlo dobra
	8	8,292	A	6,042	A	5,042	B	8,417	C	6,948	1,451	> 6,9	dobra	0,209	nedovoljna
	\overline{BS}	9,216		8,268		8,112		9,292							
σ	0,809		1,750		1,900		0,544								
\overline{BS}	8,669														
σ	1,533														
BS	> 8,7 N/cm														
QL_{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,177														
QL_{CV}	dovoljna postojanost														

Tablica P4.45. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WFU knjižne blokove s nano-SiO₂ PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WFU + PVAc + 1 % SiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL_{BS}	CV	QL_{CV}
	1	9,146	A	9,458	A	16,333	D	10,000	A	9,535	0,353	9,5	vrlo dobra	0,037	vrlo dobra
	2	10,021	A	14,458	D	9,708	A	9,354	A	9,694	0,272	9,7	vrlo dobra	0,028	vrlo dobra
	3	10,438	A	9,146	B	9,021	C	9,688	A	9,573	0,559	> 9,6	vrlo dobra	0,058	vrlo dobra
	4	9,896	A	10,229	B	10,396	C	9,375	A	9,974	0,390	> 10,0	vrlo dobra	0,039	vrlo dobra
	5	10,104	A	14,438	D	14,729	D	9,521	A	9,813	0,291	9,8	vrlo dobra	0,030	vrlo dobra
	6	8,813	A	9,521	C	9,146	A	9,417	A	9,224	0,274	> 9,2	vrlo dobra	0,030	vrlo dobra
	7	9,396	A	9,479	A	9,625	A	9,083	A	9,396	0,198	9,4	vrlo dobra	0,021	vrlo dobra
	8	16,313	D	9,250	A	14,292	D	9,396	A	9,323	0,073	9,3	vrlo dobra	0,008	vrlo dobra
	\overline{BS}	9,688		9,514		9,579		9,479							
σ	0,539		0,347		0,487		0,253								
\overline{BS}	9,563														
σ	0,422														
BS	> 9,6 N/cm														
QL_{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,044														
QL_{CV}	vrlo dobra postojanost														

Tablica P4.46. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane WFU knjižne blokove s nano-TiO₂ PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WFU + PVAc + 1 % TiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL _{BS}	CV	QL _{CV}
	1	8,417	A	8,729	A	12,458	D	8,333	A	8,493	0,170	8,5	vrlo dobra	0,020	vrlo dobra
	2	8,667	A	8,610	A	12,542	D	9,271	A	8,849	0,299	8,8	vrlo dobra	0,034	vrlo dobra
	3	9,104	A	15,188	D	9,208	A	8,083	A	8,798	0,508	8,8	vrlo dobra	0,058	vrlo dobra
	4	10,125	D	9,104	A	15,813	D	7,250	A	8,177	0,927	8,2	vrlo dobra	0,113	dobra
	5	8,875	A	9,146	A	8,833	B	7,667	A	8,630	0,569	> 8,6	vrlo dobra	0,066	vrlo dobra
	6	9,354	A	9,458	A	6,813	A	9,500	A	8,781	1,138	8,8	vrlo dobra	0,130	dobra
	7	9,000	B	6,750	A	15,375	D	7,417	A	7,722	0,944	> 7,7	vrlo dobra	0,122	dobra
	8	8,875	A	14,417	D	6,667	A	8,750	A	8,097	1,013	8,1	vrlo dobra	0,125	dobra
	\overline{BS}	8,899		8,633		7,880		8,284							
σ	0,279		0,887		1,149		0,784								
\overline{BS}	8,475														
σ	0,862														
BS	> 8,5 N/cm														
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,102														
QL _{CV}	dobra postojanost														

Tablica P4.47. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane WFC knjižne blokove s PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WFC+ PVAc	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL_{BS}	CV	QL_{CV}
	1	3,083	A	3,813	A	2,104	A	7,688	A	4,172	2,119	4,2	nedovoljna	0,508	nedovoljna
	2	5,417	A	2,438	A	2,542	A	3,292	A	3,422	1,198	3,4	nedovoljna	0,350	nedovoljna
	3	2,250	A	2,771	A	2,604	A	8,500	A	4,031	2,587	4	nedovoljna	0,642	nedovoljna
	4	2,167	A	2,688	A	4,979	A	6,438	A	4,068	1,730	4,1	nedovoljna	0,425	nedovoljna
	5	3,917	A	5,188	A	3,313	A	3,625	A	4,011	0,712	4	nedovoljna	0,178	dovoljna
	6	5,750	A	2,500	A	2,188	A	7,583	A	4,505	2,259	4,5	nedovoljna	0,501	nedovoljna
	7	3,208	A	7,208	A	2,667	A	3,396	A	4,120	1,803	4,1	nedovoljna	0,438	nedovoljna
	8	3,684	A	3,800	A	2,913	A	5,788	A	4,046	1,062	4	nedovoljna	0,262	nedovoljna
	\overline{BS}	3,685		3,801		2,914		5,789							
σ	1,239		1,557		0,859		1,976								
\overline{BS}	4,047														
σ	1,810														
BS	4,0 N/cm														
QL_{BS}	nedovoljna izdržljivost														
CV	0,447														
QL_{CV}	nedovoljna postojanost														

Tablica P4.48. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane WFC knjižne blokove s nano-SiO₂ PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WFC + PVAc + 1 % SiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL _{BS}	CV	QL _{CV}
	1	5,979	A	3,729	A	3,250	A	4,021	A	4,245	1,038	4,2	nedovoljna	0,245	nedovoljna
	2	6,688	A	6,042	A	4,563	A	8,542	A	6,459	1,428	6,5	dobra	0,221	nedovoljna
	3	4,854	A	4,271	A	3,354	A	6,021	A	4,625	0,967	4,6	nedovoljna	0,209	nedovoljna
	4	5,396	A	5,979	A	3,458	A	4,688	A	4,880	0,940	4,9	nedovoljna	0,193	dovoljna
	5	5,479	A	3,479	A	4,000	A	5,646	A	4,651	0,932	4,7	nedovoljna	0,200	dovoljna
	6	4,604	A	3,229	A	3,917	A	4,667	A	4,104	0,585	4,1	nedovoljna	0,142	dobra
	7	6,125	A	4,083	A	6,521	A	5,104	A	5,458	0,947	5,5	dovoljna	0,174	dovoljna
	8	6,688	A	6,792	A	6,875	A	5,958	A	6,578	0,364	6,6	dobra	0,055	vrlo dobra
	\overline{BS}	5,727		4,701		4,492		5,581							
	σ	0,730		1,274		1,336		1,294							
\overline{BS}	5,125														
σ	1,301														
BS	5,1 N/cm														
QL _{BS}	dovoljna izdržljivost														
CV	0,254														
QL _{CV}	nedovoljna postojanost														

Tablica P4.49. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane WFC knjižne blokove s nano-TiO₂ PVAc adhezivom

ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]										REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WFC + PVAc + 1 % TiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL _{BS}	CV	QL _{CV}
	1	2,625	A	2,250	A	5,729	A	8,833	A	4,859	2,662	4,9	nedovoljna	0,548	nedovoljna
	2	5,750	A	3,792	A	2,958	A	2,833	A	3,833	1,166	3,8	nedovoljna	0,304	nedovoljna
	3	2,875	A	4,854	A	3,542	A	2,125	A	3,349	1,003	3,3	nedovoljna	0,300	nedovoljna
	4	4,583	A	2,292	A	2,604	A	3,333	A	3,203	0,882	3,2	nedovoljna	0,275	nedovoljna
	5	2,792	A	3,354	A	5,313	A	3,521	A	3,745	0,945	3,7	nedovoljna	0,252	nedovoljna
	6	2,292	A	4,750	A	2,646	A	2,458	A	3,037	0,997	3	nedovoljna	0,328	nedovoljna
	7	2,375	A	2,354	A	2,042	A	4,833	A	2,901	1,123	2,9	nedovoljna	0,387	nedovoljna
	8	3,625	A	2,958	A	5,438	A	5,458	A	4,370	1,104	4,4	nedovoljna	0,253	nedovoljna
	\overline{BS}	3,365		3,326		3,784		4,174							
	σ	1,145		0,993		1,384		2,057							
\overline{BS}	3,662														
σ	1,494														
BS	3,7 N/cm														
QL _{BS}	nedovoljna izdržljivost														
CV	0,408														
QL _{CV}	nedovoljna postojanost														

Tablica P4.50. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane CW knjižne blokove s PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
CW+ PVAc	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL_{BS}	CV	QL_{CV}
	1	11,542	D	8,313	A	13,750	D	9,688	C	9,001	0,688	> 9	vrlo dobra	0,076	vrlo dobra
	2	4,229	A	9,667	A	8,938	A	9,813	A	8,62	2,295	8,2	vrlo dobra	0,281	nedovoljna
	3	9,750	B	9,063	A	5,604	B	9,813	A	8,1	1,730	> 8,6	vrlo dobra	0,202	nedovoljna
	4	9,250	A	9,813	A	7,708	C	9,854	A	9,156	0,870	> 9,2	vrlo dobra	0,095	vrlo dobra
	5	20,042	D	9,917	A	14,729	D	9,583	A	9,750	0,167	9,8	vrlo dobra	0,017	vrlo dobra
	6	8,604	C	9,583	A	8,104	A	15,104	D	8,764	0,614	> 8,8	vrlo dobra	0,070	vrlo dobra
	7	14,938	D	14,979	D	9,500	B	13,271	D	9,500	0,000	> 9,5	vrlo dobra	0,000	vrlo dobra
	8	7,917	B	9,833	A	8,375	C	9,167	B	8,823	0,735	> 8,8	vrlo dobra	0,083	vrlo dobra
	\overline{BS}	7,950		9,456		8,038		9,653							
	σ	1,960		0,535		1,231		0,236							
\overline{BS}	8,837														
σ	1,370														
BS	> 8,8 N/cm														
QL_{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,155														
QL_{CV}	dovoljna postojanost														

Tablica P4.51. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane CW knjižne blokove s nano-SiO₂ PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
CW + PVAc + 1 % SiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL_{BS}	CV	QL_{CV}
	1	10,250	A	17,792	D	10,917	A	10,604	A	10,590	0,272	10,6	vrlo dobra	0,026	vrlo dobra
	2	9,813	A	10,188	A	9,313	A	13,375	D	9,771	0,358	9,8	vrlo dobra	0,037	vrlo dobra
	3	9,563	C	9,229	A	9,792	A	17,667	D	9,528	0,231	> 9,5	vrlo dobra	0,024	vrlo dobra
	4	10,146	A	16,604	D	9,896	A	9,396	A	10,021	0,125	10	vrlo dobra	0,012	vrlo dobra
	5	9,750	A	9,583	A	10,729	A	18,271	D	10,021	0,505	10	vrlo dobra	0,050	vrlo dobra
	6	9,333	B	17,583	D	9,667	A	10,229	B	9,743	0,370	> 9,7	vrlo dobra	0,038	vrlo dobra
	7	10,167	A	10,292	B	10,146	A	9,229	B	9,959	0,425	> 10	vrlo dobra	0,043	vrlo dobra
	8	9,333	A	9,083	A	9,563	A	9,313	A	9,323	0,170	9,3	vrlo dobra	0,018	vrlo dobra
	\overline{BS}	9,794		9,675		10,003		9,754							
σ	0,345		0,490		0,527		0,556								
\overline{BS}	9,828														
σ	0,493														
BS	> 9,8 N/cm														
QL_{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,050														
QL_{CV}	vrlo dobra postojanost														

Tablica P4.52. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane CW knjižne blokove s nano-TiO₂ PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
CW + PVAc + 1 % TiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL _{BS}	CV	QL _{CV}
	1	9,958	B	8,292	A	15,833	D	8,938	A	9,063	0,686	> 9,1	vrlo dobra	0,076	vrlo dobra
	2	15,458	D	16,792	D	10,667	D	8,938	A	8,938	0,000	8,9	vrlo dobra	0,000	vrlo dobra
	3	15,458	D	13,500	D	9,896	A	7,583	B	8,740	1,157	> 8,7	vrlo dobra	0,132	dobra
	4	9,354	A	9,313	A	14,750	D	7,042	A	8,570	1,080	8,6	vrlo dobra	0,126	dobra
	5	9,438	A	13,479	D	9,708	A	7,250	A	8,799	1,101	8,8	vrlo dobra	0,125	dobra
	6	7,667	A	14,313	D	7,833	B	9,375	A	8,292	0,769	> 8,3	vrlo dobra	0,093	vrlo dobra
	7	9,438	A	7,313	A	8,104	A	7,771	B	8,157	0,791	> 8,2	vrlo dobra	0,097	vrlo dobra
	8	9,042	A	16,396	D	9,396	A	8,854	A	9,097	0,225	9,1	vrlo dobra	0,025	vrlo dobra
	\overline{BS}	9,150		8,306		8,987		8,219							
σ	0,715		0,817		0,851		0,844								
\overline{BS}	8,659														
σ	0,912														
BS	> 8,7 N/cm														
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,105														
QL _{CV}	dobra postojanost														

Tablica P4.53. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane WF_{office}¹ knjižne blokove s PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WF _{office} ¹ + PVAc	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL _{BS}	CV	QL _{CV}
	1	3,958	A	9,042	A	4,083	A	15,667	D	5,694	2,368	5,7	dovoljna	0,416	nedovoljna
	2	9,292	A	9,563	A	8,896	A	7,938	B	8,922	0,616	> 8,9	vrlo dobra	0,069	vrlo dobra
	3	5,646	A	9,438	A	15,271	D	9,042	C	8,042	1,702	> 8	vrlo dobra	0,212	nedovoljna
	4	9,646	A	6,417	A	8,917	B	10,125	D	8,327	1,383	> 8,3	vrlo dobra	0,166	dovoljna
	5	7,104	C	8,958	C	7,625	A	14,875	D	7,896	0,781	> 7,9	vrlo dobra	0,099	vrlo dobra
	6	9,333	A	9,313	B	8,875	A	18,208	D	9,174	0,211	> 9,2	vrlo dobra	0,023	vrlo dobra
	7	8,708	A	9,167	A	9,563	A	9,063	C	9,125	0,305	> 9,1	vrlo dobra	0,033	vrlo dobra
	8	7,938	A	9,208	A	5,188	A	5,792	C	7,032	1,620	> 7	dobra	0,230	nedovoljna
	\overline{BS}	7,703		8,888		7,592		7,959							
σ	1,892		0,952		1,967		1,331								
\overline{BS}	8,063														
σ	1,701														
BS	> 8,1 N/cm														
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,211														
QL _{CV}	nedovoljna postojanost														

Tablica P4.54. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}^1 knjižne blokove s nano- SiO_2 PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WF _{Office} + PVAc + 1 % SiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL _{BS}	CV	QL _{CV}
	1	9,875	A	8,958	C	15,708	D	8,729	A	9,187	0,495	> 9,2	vrlo dobra	0,054	vrlo dobra
	2	8,771	A	10,333	A	8,750	C	15,208	D	9,285	0,741	> 9,3	vrlo dobra	0,080	vrlo dobra
	3	8,854	B	10,354	A	9,479	A	8,667	B	9,339	0,659	> 9,3	vrlo dobra	0,071	vrlo dobra
	4	10,042	C	8,896	C	9,542	A	8,708	A	9,297	0,530	> 9,3	vrlo dobra	0,057	vrlo dobra
	5	10,542	A	9,854	B	9,604	C	10,417	C	10,104	0,388	> 10,1	vrlo dobra	0,038	vrlo dobra
	6	8,896	A	9,125	A	10,000	C	14,167	D	9,340	0,476	> 9,3	vrlo dobra	0,051	vrlo dobra
	7	8,979	A	10,146	A	9,938	A	9,188	A	9,563	0,490	9,6	vrlo dobra	0,051	vrlo dobra
	8	8,708	A	8,750	B	9,271	C	16,479	D	8,910	0,256	> 8,9	vrlo dobra	0,029	vrlo dobra
	\overline{BS}	9,333		9,552		9,512		9,142							
σ	0,662		0,643		0,391		0,665								
\overline{BS}	9,406														
σ	0,619														
BS	> 9,4 N/cm														
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,066														
QL _{CV}	vrlo dobra postojanost														

Tablica P4.55. Čvrstoća uveza (BS) i koeficijent varijacije (CV) za bešavno uvezane WF_{office}^1 knjižne blokove s nano- TiO_2 PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
WF _{office} + PVAc + 1 % TiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL _{BS}	CV	QL _{CV}
	1	8,813	A	8,625	A	9,208	A	8,125	A	8,693	0,390	8,7	vrlo dobra	0,045	vrlo dobra
	2	9,250	B	8,813	A	8,208	A	8,125	A	8,599	0,460	> 8,6	vrlo dobra	0,054	vrlo dobra
	3	8,604	A	9,167	A	9,146	A	9,083	A	9,000	0,231	9	vrlo dobra	0,026	vrlo dobra
	4	7,438	A	8,354	A	5,479	A	7,854	A	7,281	1,090	7,3	vrlo dobra	0,150	dobra
	5	8,604	A	7,563	A	5,833	A	9,042	A	7,761	1,236	7,8	vrlo dobra	0,159	dovoljna
	6	9,333	A	9,000	A	7,167	A	8,729	A	8,557	0,831	8,6	vrlo dobra	0,097	vrlo dobra
	7	9,354	A	8,917	A	15,625	D	9,354	A	9,208	0,206	9,2	vrlo dobra	0,022	vrlo dobra
	8	7,458	A	8,438	A	16,271	D	6,938	A	7,611	0,622	7,6	vrlo dobra	0,082	vrlo dobra
	\overline{BS}	8,607		8,610		7,507		8,406							
σ	0,727		0,473		1,478		0,749								
\overline{BS}	8,334														
σ	0,982														
BS	> 8,3 N/cm														
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,118														
QL _{CV}	dobra postojanost														

Tablica P4.56. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane CR_{office} knjižne blokove s PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
CR _{office} + PVAc	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	<i>BS</i>	<i>QL_{BS}</i>	<i>CV</i>	<i>QL_{CV}</i>
	1	8,563	C	9,458	A	9,792	A	9,896	B	9,427	0,525	> 9,4	vrlo dobra	0,056	vrlo dobra
	2	9,354	A	5,896	A	7,896	A	9,146	C	8,073	1,375	> 8,1	vrlo dobra	0,170	dovoljna
	3	7,542	A	8,625	A	5,688	A	13,396	D	7,285	1,213	7,3	vrlo dobra	0,166	dovoljna
	4	4,229	B	6,938	C	8,000	A	9,833	C	7,250	2,028	> 7,3	vrlo dobra	0,280	nedovoljna
	5	5,042	A	4,542	A	7,646	C	9,375	B	6,651	1,965	> 6,7	dobra	0,295	nedovoljna
	6	4,583	C	7,938	C	8,667	A	13,063	D	7,063	1,778	> 7,1	vrlo dobra	0,252	nedovoljna
	7	6,521	C	9,708	C	6,979	B	8,292	C	7,875	1,242	> 7,9	vrlo dobra	0,158	dovoljna
	8	6,667	B	8,000	C	7,800	B	9,000	B	7,867	0,829	> 7,9	vrlo dobra	0,105	dobra
	\overline{BS}	6,563		7,638		7,809		9,257							
	σ	1,748		1,655		1,114		0,542							
	\overline{BS}	7,721													
	σ	1,664													
	<i>BS</i>	> 7,7 N/cm													
	<i>QL_{BS}</i>	vrlo dobra izdržljivost													
	<i>CV</i>	0,215													
	<i>QL_{CV}</i>	nedovoljna postojanost													

Tablica P4.57. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane CR_{office} knjižne blokove s nano-SiO₂ PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
CR _{office} + PVAc + 1 % SiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	<i>BS</i>	<i>QL_{BS}</i>	<i>CV</i>	<i>QL_{CV}</i>
	1	9,083	A	9,229	A	9,542	A	7,917	B	8,943	0,615	> 8,9	vrlo dobra	0,069	vrlo dobra
	2	9,292	B	9,646	A	8,417	A	8,021	A	8,844	0,653	> 8,8	vrlo dobra	0,074	vrlo dobra
	3	8,646	A	9,271	A	7,542	C	8,917	A	8,594	0,647	> 8,6	vrlo dobra	0,075	vrlo dobra
	4	9,479	A	9,313	A	9,208	A	7,604	A	8,901	0,755	8,9	vrlo dobra	0,085	vrlo dobra
	5	8,188	C	9,292	B	8,667	A	8,979	A	8,782	0,408	> 8,8	vrlo dobra	0,046	vrlo dobra
	6	9,333	A	9,250	A	9,146	A	7,979	B	8,927	0,551	> 8,9	vrlo dobra	0,062	vrlo dobra
	7	8,542	A	9,417	A	7,167	A	8,771	A	8,474	0,820	8,5	vrlo dobra	0,097	vrlo dobra
	8	9,875	C	9,354	B	8,104	A	8,542	B	8,969	0,689	> 9	vrlo dobra	0,077	vrlo dobra
	\overline{BS}	9,055		9,347		8,474		8,341							
	σ	0,521		0,126		0,781		0,490							
	\overline{BS}	8,804													
	σ	0,674													
	<i>BS</i>	> 8,8 N/cm													
	<i>QL_{BS}</i>	vrlo dobra izdržljivost													
	<i>CV</i>	0,077													
	<i>QL_{CV}</i>	vrlo dobra postojanost													

Tablica P4.58. Čvrstoća uveza (*BS*) i koeficijent varijacije (*CV*) za bešavno uvezane CR_{office} knjižne blokove s nano-TiO₂ PVAc adhezivom

		ČVRSTOĆA UVEZA [N/cm]								REZULTATI ZA SVAKI ISPITIVANI KNJIŽNI BLOK [N/cm]					
CR _{office} + PVAc + 1 % TiO ₂	UZORAK	10%		25%		50%		90%		\overline{BS}	σ	BS	QL _{BS}	CV	QL _{CV}
	1	9,542	B	12,542	D	9,188	A	6,979	A	8,570	1,134	> 8,6	vrlo dobra	0,132	dobra
	2	8,104	A	7,958	A	7,625	A	8,125	A	7,953	0,200	8	vrlo dobra	0,025	vrlo dobra
	3	9,521	B	8,271	A	8,250	A	7,063	A	8,276	0,869	> 8,3	vrlo dobra	0,105	dobra
	4	9,500	A	8,667	A	8,250	A	6,667	B	8,271	1,030	> 8,3	vrlo dobra	0,124	dobra
	5	8,208	A	9,292	A	9,208	B	6,438	A	8,287	1,149	> 8,3	vrlo dobra	0,139	dobra
	6	10,417	D	8,021	A	9,042	A	7,375	B	8,146	0,686	> 8,1	vrlo dobra	0,084	vrlo dobra
	7	8,521	A	8,125	A	7,063	A	6,500	B	7,552	0,808	> 7,6	vrlo dobra	0,107	dobra
	8	7,729	A	9,292	A	7,875	A	8,750	A	8,412	0,641	8,4	vrlo dobra	0,076	vrlo dobra
	\overline{BS}	8,732		8,518		8,313		7,237							
	σ	0,716		0,534		0,736		0,766							
	\overline{BS}	8,172													
σ	0,909														
BS	> 8,2 N/cm														
QL _{BS}	vrlo dobra izdržljivost														
CV	0,111														
QL _{CV}	dobra postojanost														

P4.8. ODREĐIVANJE OTPORNOSTI ADHEZIJSKIH SPOJEVA NA LJUŠTENJE (*T-peel test*) (poglavlje 4.8.)

Tablice P4.59. – P4.61. Otpornost (P_r) WFU adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva

WFU + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	180	120
2	220	140
3	220	140
4	220	140
5	220	160
6	220	160
7	220	160
8	240	160
9	240	160
10	260	200
\bar{P}_r	224,00	154,00
σ	19,60	20,10

WFU + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	220	160
2	220	160
3	220	160
4	220	160
5	220	180
6	240	180
7	240	180
8	240	180
9	240	200
10	260	200
\bar{P}_r	232,00	176,00
σ	13,27	14,97

WFU + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	200	120
2	200	140
3	220	140
4	240	160
5	240	160
6	240	180
7	240	180
8	260	200
9	260	200
10	280	200
\bar{P}_r	238,00	168,00
σ	24,41	27,13

Tablice P4.62. – P4.64. Otpornost (P_r) WFC adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva

WFC + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	100	80
2	120	80
3	120	80
4	120	100
5	120	100
6	140	100
7	140	100
8	140	120
9	140	120
10	140	120
\bar{P}_r	128,00	100,00
σ	13,27	15,49

WFC + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	120	100
2	120	100
3	120	100
4	140	100
5	140	100
6	160	100
7	160	100
8	180	120
9	180	120
10	180	120
\bar{P}_r	150,00	106,00
σ	24,08	9,17

WFC + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	120	100
2	120	100
3	140	100
4	140	100
5	140	100
6	160	100
7	160	100
8	160	100
9	160	120
10	180	120
\bar{P}_r	148,00	104,00
σ	18,33	8,00

Tablice P4.65. – P4.67. Otpornost (P_r) CW adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva

CW + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	200	140
2	200	160
3	220	160
4	220	160
5	220	160
6	220	160
7	240	180
8	240	180
9	260	180
10	260	200
\bar{P}_r	228,00	168,00
σ	20,40	16,00

CW + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	260	180
2	260	180
3	260	180
4	280	200
5	280	200
6	280	200
7	280	200
8	280	200
9	300	220
10	320	220
\bar{P}_r	280,00	198,00
σ	17,89	14,00

CW + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	240	140
2	260	140
3	260	140
4	280	160
5	280	160
6	280	180
7	280	200
8	300	200
9	320	200
10	320	200
\bar{P}_r	282,00	172,00
σ	24,41	25,61

Tablice P4.68. – P4.70. Otpornost (P_r) WF_{office}¹ adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva

WF _{office} ¹ + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	160	100
2	160	120
3	220	120
4	220	120
5	240	120
6	260	140
7	260	140
8	260	160
9	280	160
10	280	160
\bar{P}_r	234,00	134,00
σ	42,00	20,10

WF _{office} ¹ + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	220	140
2	220	140
3	220	140
4	240	140
5	260	160
6	260	160
7	300	160
8	320	200
9	320	200
10	340	220
\bar{P}_r	270,00	166,00
σ	44,05	28,35

WF _{office} ¹ + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	180	120
2	200	120
3	200	140
4	220	140
5	240	140
6	240	140
7	260	140
8	260	140
9	280	160
10	300	160
\bar{P}_r	238,00	140,00
σ	36,28	12,65

Tablice P4.71. – P4.73. Otpornost (P_r) CR_{office} adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva

CR _{office} + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	200	120
2	200	140
3	220	140
4	220	140
5	220	140
6	220	140
7	240	140
8	240	160
9	240	160
10	260	160
\bar{P}_r	226,00	144,00
σ	18,00	12,00

CR _{office} + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	180	140
2	220	140
3	240	140
4	260	140
5	260	140
6	260	140
7	280	140
8	280	180
9	280	180
10	300	200
\bar{P}_r	256,00	154,00
σ	33,23	22,00

CR _{office} + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	200	140
2	200	140
3	220	140
4	220	140
5	220	160
6	240	160
7	240	160
8	240	160
9	260	160
10	260	160
\bar{P}_r	230,00	152,00
σ	20,49	9,80

P4.9. ODREĐIVANJE KVALITETE BEŠAVNO UVEZANIH KNJIGA VIZUALNOM EVALUACIJOM UZ ODREĐIVANJE FAKTORA KRUTOSTI PAPIRA (poglavlje 4.9.)

Tablica P4.74. Faktor krutosti korištenih papira (CD smjer)

	UZORAK	WFU	WFC	CW	WF _{office} ¹	CR _{office}
DF	1	14,67	14,58	16,98	13,98	11,56
	2	14,26	13,59	15,48	13,66	12,06
	3	13,98	13,12	15,23	12,01	12,23
	4	14,54	12,98	16,02	12,56	11,26
	5	15,34	14,89	16,97	12,36	11,22
	6	15,54	14,65	16,78	12,01	10,98
	7	14,89	13,22	17,12	11,98	10,76
	8	14,55	13,81	16,39	13,29	10,36
	9	15,78	13,22	15,55	13,55	10,15
	10	15,79	13,81	15,36	13,87	10,26
	\overline{DF}	14,93	13,79	16,19	12,93	11,08
	σ	0,581	0,630	0,677	0,744	0,656

P4.10. USPOREDBA ELASTIČNOSTI PVAc ADHEZIVA I NANOMODIFICIRANIH PVAc ADHEZIVA (poglavlje 4.10.)

Tablice P4.75. – P4.77. Širine (*w*) odabranih epruveta adheziva

w [mm] PVAc EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	20,2	19,8	19,7	20,1	20,6
2	20,3	19,9	19,8	20,1	20,1
3	20,1	19,9	19,8	20,1	19,9
4	19,8	20,2	20,2	19,7	19,9
5	19,9	20,2	20,0	19,8	19,7
\bar{w}					19,992
σ					0,217

w [mm] PVAc + 1 % SiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	20,0	19,9	19,9	20,1	19,9
2	19,9	19,9	20,2	20,2	19,9
3	19,8	19,8	20,1	19,8	19,8
4	19,7	20,1	20,0	19,8	20,1
5	20,1	20,0	20,2	19,8	20,1
\bar{w}					19,964
σ					0,147

w [mm] PVAc + 1 % TiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	20,1	19,8	19,9	19,9	20,1
2	20,1	19,8	20,4	19,9	20,3
3	20,0	19,9	19,9	19,8	19,8
4	19,9	20,0	20,2	20,3	19,9
5	19,8	20,0	20,0	19,9	19,9
\bar{w}					19,984
σ					0,167

Tablice P4.78. – P4.80. Debljine (*t*) odabranih epruveta adheziva

t [mm] PVAc EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	0,982	0,989	0,927	0,929	0,928
2	0,940	0,989	0,985	0,959	0,928
3	0,904	0,992	0,972	0,900	0,981
4	0,941	0,902	0,988	0,984	0,934
5	0,993	0,994	0,952	0,930	0,980
\bar{t}					0,956
σ					0,031

t [mm] PVAc + 1 % SiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	0,944	0,926	0,943	0,865	0,906
2	0,905	0,928	0,904	0,865	0,985
3	0,878	0,990	0,865	0,924	0,885
4	0,980	0,905	0,997	0,933	0,890
5	0,991	0,885	0,908	0,938	0,952
\bar{t}					0,924
σ					0,041

t [mm] PVAc + 1 % TiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	0,994	0,995	0,993	0,959	0,946
2	0,955	0,995	0,937	0,965	0,981
3	0,966	0,970	0,999	0,997	0,995
4	0,991	0,932	0,964	0,991	0,999
5	0,968	0,990	0,991	0,999	0,998
\bar{t}					0,979
σ					0,020

Tablice P4.81. – P4.83. Izračunate površine (*S*) odabranih epruveta adheziva na koje djeluje naprezanje

S [mm ²] PVAc EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	21,071	20,551	20,626	21,225	21,090
\bar{S}					20,913
σ					0,271

S [mm ²] PVAc + 1 % SiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	21,179	21,515	21,748	20,100	19,900
\bar{S}					20,888
σ					0,750

S [mm ²] PVAc + 1 % TiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA					
	1	2	3	4	5
1	20,497	20,398	20,557	20,322	20,329
\bar{S}					20,421
σ					0,093

Tablica P4.84. Duljine istezanja (*l*) epruveta adheziva prilikom vlačnog naprezanja pri silama od 0 N, 80 N, 90 N, 100 N, 110 N, 120 N i 130 N

		F [N]						
		0	80	90	100	110	120	130
I [mm] PVAc EPRUVETA	1	30	34	43	77	96	110	x
	2	30	33	39	78	97	105	x
	3	30	35	40	73	97	109	x
	4	30	37	42	72	94	104	x
	5	30	35	44	74	94	106	x
I [mm] PVAc + 1 % SiO ₂ EPRUVETA	1	30	40	51	96	102	118	121
	2	30	41	56	96	107	119	123
	3	30	37	58	98	105	116	119
	4	30	39	56	91	105	113	116
	5	30	39	54	92	104	114	118
I [mm] PVAc + 1 % TiO ₂ EPRUVETA	1	30	32	36	55	70	x	x
	2	30	33	36	53	71	x	x
	3	30	35	38	58	73	x	x
	4	30	35	39	57	75	x	x
	5	30	32	35	51	70	x	x

Tablica P4.85. Youngov modul elastičnosti (E), naprezanje na granici linearnosti (σ_l), naprezanje u točki kidanja epruvete adheziva (σ_f) i deformacija prilikom kidanja epruvete adheziva (ε_f) za PVAc adheziv

	PVAc EPRUVETA ADHEZIVA					\bar{x}	σ
	1	2	3	4	5		
E [GPa]	0,025	0,048	0,036	0,017	0,028	0,031	0,011
σ_l [MPa]	3,000	3,000	3,200	3,200	3,000	3,080	0,098
σ_f [MPa]	5,695	5,839	5,818	5,654	5,690	5,739	0,075
ε_f [%]	266,7	250,0	263,3	246,7	253,3	256,0	7,714
U_T [MPa]	11,675	11,759	12,379	11,017	11,530	11,672	0,437

Tablica P4.86. Youngov modul elastičnosti (E), naprezanje na granici linearnosti (σ_l), naprezanje u točki kidanja epruvete adheziva (σ_f) i deformacija prilikom kidanja epruvete adheziva (ε_f) za nano-SiO₂ PVAc adheziv

	PVAc + 1 % SiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA					\bar{x}	σ
	1	2	3	4	5		
E [GPa]	0,012	0,011	0,021	0,015	0,015	0,015	0,003
σ_l [MPa]	3,000	2,600	2,600	2,800	2,800	2,760	0,150
σ_f [MPa]	6,138	6,042	5,978	5,900	6,015	6,015	0,078
ε_f [%]	303,3	310,0	296,7	286,7	293,3	298,0	8,044
U_T [MPa]	13,300	13,247	12,630	11,944	12,578	12,740	0,499

Tablica P4.87. Youngov modul elastičnosti (E), naprezanje na granici linearnosti (σ_l), naprezanje u točki kidanja epruvete adheziva (σ_f) i deformacija prilikom kidanja epruvete adheziva (ε_f) za nano-TiO₂ PVAc adheziv

	PVAc + 1 % TiO ₂ EPRUVETA ADHEZIVA					\bar{x}	σ
	1	2	3	4	5		
E [GPa]	0,043	0,043	0,024	0,026	0,080	0,043	0,020
σ_l [MPa]	3,200	3,800	3,400	3,600	3,800	3,560	0,233
σ_f [MPa]	5,367	5,397	5,510	5,413	5,411	5,420	0,048
ε_f [%]	133,3	136,7	143,3	150,0	133,3	139,3	6,469
U_T [MPa]	6,180	6,746	6,373	6,791	6,313	6,481	0,244

P4.11. USPOREDBA BOJE PVAc ADHEZIVA I NANOMODIFICIRANIH PVAc ADHEZIVA
(poglavlje 4.11.)

Tablica P4.88. Kolorimetrijske vrijednosti (L^* , a^* , b^*) papirnih adhirenata s PVAc adhezivom

	PVAc ADHEZIV														
	W _{FU}			W _{FC}			CW			W _{Foffice} ¹			C _{Roffice}		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	93,48	1,54	-5,03	93,57	0,86	-1,42	93,34	0,90	0,77	92,25	2,64	-8,62	87,17	0,07	6,32
2	93,11	1,52	-4,67	93,44	0,79	-1,02	93,24	0,92	0,97	92,40	2,64	-8,61	87,02	0,07	6,41
3	93,23	1,51	-4,87	93,40	0,84	-1,18	93,17	0,90	0,99	92,19	2,64	-8,71	86,77	0,05	6,55
4	93,25	1,51	-4,71	93,61	0,88	-1,28	93,11	0,92	1,13	92,40	2,67	-8,73	86,77	0,01	6,41
5	92,91	1,47	-4,54	93,61	0,88	-1,34	93,06	0,92	1,40	92,37	2,66	-8,63	86,76	0,02	6,43
\bar{x}	93,20	1,51	-4,76	93,53	0,85	-1,25	93,18	0,91	1,05	92,32	2,65	-8,66	86,90	0,04	6,42
σ	0,19	0,02	0,17	0,09	0,03	0,14	0,10	0,01	0,21	0,09	0,01	0,05	0,17	0,02	0,07

Tablica P4.89. Kolorimetrijske vrijednosti (L^* , a^* , b^*) papirnih adhirenata s nano-SiO₂ PVAc adhezivom

	PVAc + 1 % SiO ₂ ADHEZIV														
	W _{FU}			W _{FC}			CW			W _{Foffice} ¹			C _{Roffice}		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	93,58	1,50	-5,11	93,92	0,95	-1,79	93,89	0,81	0,55	92,79	2,53	-8,48	87,68	0,06	5,60
2	93,58	1,49	-5,14	93,72	0,93	-1,82	93,77	0,80	0,57	92,65	2,57	-8,63	87,64	0,01	5,62
3	93,49	1,53	-5,02	93,73	0,95	-1,81	93,70	0,80	0,74	92,70	2,53	-8,57	87,86	-0,01	5,59
4	93,47	1,44	-4,98	93,83	0,92	-1,82	93,80	0,85	0,70	92,76	2,56	-8,50	87,64	0,04	5,72
5	93,44	1,48	-5,12	93,65	0,95	-1,86	93,86	0,87	1,13	92,66	2,59	-8,64	87,52	0,04	5,65
\bar{x}	93,51	1,49	-5,07	93,77	0,94	-1,82	93,80	0,83	0,74	92,71	2,56	-8,56	87,67	0,03	5,64
σ	0,06	0,03	0,06	0,09	0,01	0,02	0,07	0,03	0,21	0,05	0,02	0,07	0,11	0,02	0,05

Tablica P4.90. Kolorimetrijske vrijednosti (L^* , a^* , b^*) papirnih adhirenata s nano-TiO₂ PVAc adhezivom

	PVAc + 1 % TiO ₂ ADHEZIV														
	W _{FU}			W _{FC}			CW			W _{Foffice} ¹			C _{Roffice}		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	93,39	1,02	-3,38	93,40	0,74	-1,04	93,45	0,58	1,77	92,01	2,25	-7,65	87,34	-0,11	5,91
2	93,51	0,99	-3,24	93,32	0,66	-0,42	93,15	0,68	1,72	92,06	2,23	-7,59	87,23	-0,06	5,90
3	93,38	0,94	-2,87	93,20	0,53	0,17	93,25	0,61	1,86	91,73	2,19	-7,39	87,34	-0,08	5,97
4	93,36	1,01	-3,25	93,27	0,71	-1,00	93,27	0,64	1,69	91,80	2,20	-7,37	87,45	-0,12	5,85
5	93,10	0,96	-2,97	93,39	0,64	-0,58	93,62	0,61	1,77	91,86	2,23	-7,46	87,51	-0,16	5,83
\bar{x}	93,35	0,98	-3,14	93,32	0,66	-0,57	93,35	0,62	1,76	91,89	2,22	-7,49	87,37	-0,11	5,89
σ	0,13	0,03	0,19	0,07	0,07	0,44	0,17	0,03	0,06	0,12	0,02	0,11	0,10	0,03	0,05

P4.12. USPOREDBA OTPORNOSTI PVAc ADHEZIJSKIH SPOJEVA I NANOMODIFICIRANIH PVAc ADHEZIJSKIH SPOJEVA NA PROMJENE TEMPERATURE I VLAGE (poglavlje 4.13.)

Tablice P4.91. – P4.93. Otpornosti (P_r) WFU adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima povišene temperature (63 °C; 12% RH)

WFU + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	140	120
2	160	120
3	180	120
4	200	140
5	200	140
6	200	140
7	220	140
8	220	140
9	220	140
10	240	140
\bar{P}_r	198,00	134,00
σ	28,91	9,17

WFU + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	180	140
2	180	140
3	200	140
4	200	140
5	200	140
6	200	160
7	200	160
8	220	160
9	220	160
10	240	180
\bar{P}_r	204,00	152,00
σ	17,44	13,27

WFU + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	160	140
2	180	140
3	200	140
4	220	140
5	220	140
6	220	160
7	220	160
8	240	180
9	240	180
10	240	180
\bar{P}_r	214,00	156,00
σ	25,38	17,44

Tablice P4.94. – P4.96. Otpornosti (P_r) WFU adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima smanjene temperature (0 °C; 50% RH)

WFU + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	140	80
2	140	80
3	160	80
4	160	80
5	160	80
6	180	80
7	180	80
8	200	80
9	200	100
10	220	100
\bar{P}_r	174,00	84,00
σ	25,38	8,00

WFU + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	160	80
2	160	100
3	180	100
4	180	100
5	180	120
6	180	120
7	180	120
8	200	120
9	200	140
10	200	140
\bar{P}_r	182,00	114,00
σ	14,00	18,00

WFU + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	160	100
2	160	120
3	180	120
4	180	120
5	180	120
6	180	140
7	200	140
8	220	160
9	240	160
10	240	180
\bar{P}_r	194,00	136,00
σ	28,35	23,32

Tablice P4.97. – P4.99. Otpornosti (P_r) WFC adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima povišene temperature (63 °C; 12% RH)

WFC + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	80	80
2	100	80
3	100	80
4	100	80
5	100	80
6	100	80
7	120	80
8	120	80
9	140	100
10	160	100
\bar{P}_r	112,00	84,00
σ	22,27	8,00

WFC + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	120	80
2	120	80
3	120	100
4	140	100
5	140	100
6	140	100
7	140	100
8	160	100
9	160	120
10	160	120
\bar{P}_r	140,00	100,00
σ	15,49	12,65

WFC + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	100	80
2	120	80
3	120	80
4	140	80
5	160	80
6	160	120
7	160	120
8	160	120
9	160	120
10	160	140
\bar{P}_r	144,00	102,00
σ	21,54	22,72

Tablice P4.100. – P4.102. Otpornosti (P_r) WFC adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima smanjene temperature (0 °C; 50% RH)

WFC + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	100	60
2	100	60
3	100	60
4	100	60
5	100	60
6	100	80
7	120	80
8	120	80
9	120	80
10	120	80
\bar{P}_r	108,00	70,00
σ	9,80	10,00

WFC + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	100	80
2	120	80
3	120	80
4	120	80
5	120	80
6	120	80
7	140	80
8	140	80
9	160	100
10	180	100
\bar{P}_r	132,00	84,00
σ	22,27	8,00

WFC + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	120	60
2	120	60
3	120	60
4	140	60
5	140	60
6	140	80
7	140	80
8	160	80
9	160	80
10	160	160
\bar{P}_r	140,00	78,00
σ	15,49	28,91

Tablice P4.103. – P4.105. Otpornosti (P_r) CW adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima povišene temperature (63 °C; 12% RH)

CW + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	120	100
2	160	100
3	160	100
4	180	120
5	160	120
6	180	120
7	180	120
8	200	140
9	200	140
10	220	140
\bar{P}_r	176,00	120,00
σ	26,53	15,49

CW + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	180	120
2	180	120
3	200	140
4	200	140
5	200	140
6	220	160
7	240	180
8	240	180
9	240	180
10	240	180
\bar{P}_r	214,00	154,00
σ	23,75	23,75

CW + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	180	140
2	180	140
3	200	160
4	200	160
5	240	160
6	240	160
7	260	160
8	280	160
9	280	160
10	300	160
\bar{P}_r	236,00	156,00
σ	41,76	8,00

Tablice P4.106. – P4.108. Otpornosti (P_r) CW adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima smanjene temperature (0 °C; 50% RH)

CW + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	120	100
2	120	100
3	140	100
4	180	140
5	180	140
6	180	140
7	200	140
8	200	140
9	220	140
10	220	160
\bar{P}_r	176,00	130,00
σ	35,55	20,49

CW + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	180	140
2	180	140
3	180	160
4	180	180
5	200	180
6	200	180
7	220	180
8	220	180
9	220	200
10	220	200
\bar{P}_r	200,00	174,00
σ	17,89	20,10

CW + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	200	120
2	200	120
3	200	120
4	200	120
5	220	120
6	240	140
7	260	140
8	260	140
9	280	160
10	280	160
\bar{P}_r	234,00	134,00
σ	32,31	15,62

Tablice P4.109. – P4.111. Otpornosti (P_r) WF_{office}¹ adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima povišene temperature (63 °C; 12% RH)

WF _{office} ¹ + PVAc		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	140	100
2	160	100
3	160	100
4	160	100
5	180	100
6	180	100
7	180	100
8	180	100
9	180	120
10	200	120
\bar{P}_r	172,00	104,00
σ	16,00	8,00

WF _{office} ¹ + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	180	100
2	180	120
3	180	120
4	180	120
5	180	140
6	200	140
7	200	140
8	220	140
9	240	140
10	240	140
\bar{P}_r	200,00	130,00
σ	23,66	13,42

WF _{office} ¹ + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	180	100
2	180	120
3	180	120
4	200	120
5	200	120
6	200	120
7	220	140
8	240	140
9	240	160
10	240	180
\bar{P}_r	208,00	132,00
σ	23,66	22,27

Tablice P4.112. – P4.114. Otpornosti (P_r) WF_{office}¹ adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima smanjene temperature (0 °C; 50% RH)

WF _{office} ¹ + PVAc		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	100	80
2	120	80
3	120	80
4	140	80
5	140	80
6	140	80
7	140	100
8	140	100
9	140	100
10	160	120
\bar{P}_r	134,00	90,00
σ	15,62	13,42

WF _{office} ¹ + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	100	100
2	100	100
3	100	100
4	100	100
5	120	120
6	160	120
7	180	120
8	180	120
9	180	120
10	180	140
\bar{P}_r	140,00	114,00
σ	36,88	12,81

WF _{office} ¹ + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	120	80
2	140	80
3	140	100
4	140	100
5	140	100
6	160	120
7	160	120
8	160	140
9	180	140
10	200	140
\bar{P}_r	154,00	112,00
σ	22,00	22,27

Tablice P4.115. – P4.117. Otpornosti (P_r) CR_{office} adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima povišene temperature (63 °C; 12% RH)

CR _{office} + PVAc		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	160	100
2	160	100
3	160	120
4	160	120
5	180	120
6	200	120
7	200	120
8	200	140
9	220	140
10	240	140
\bar{P}_r	188,00	122,00
σ	27,13	14,00

CR _{office} + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	160	100
2	180	100
3	180	120
4	200	120
5	220	120
6	220	120
7	220	140
8	240	140
9	240	160
10	240	160
\bar{P}_r	210,00	128,00
σ	27,20	20,40

CR _{office} + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P _r (MD) [N/m]	P _r (CD) [N/m]
1	180	120
2	200	120
3	200	120
4	220	120
5	220	140
6	220	140
7	220	140
8	220	140
9	220	160
10	220	160
\bar{P}_r	212,00	136,00
σ	13,27	14,97

Tablice P4.118. – P4.120. Otpornosti (P_r) CR_{office} adhezijskih spojeva na ljuštenje prilikom upotrebe PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva u uvjetima smanjene temperature (0 °C; 50% RH)

CR _{office} + PVAc		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	160	120
2	160	100
3	180	100
4	180	100
5	180	100
6	200	100
7	200	100
8	200	100
9	200	100
10	220	100
\bar{P}_r	188,00	102,00
σ	18,33	6,00

CR _{office} + PVAc + 1 % SiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	160	120
2	180	120
3	180	120
4	180	120
5	200	120
6	200	120
7	200	120
8	220	120
9	240	140
10	260	140
\bar{P}_r	202,00	124,00
σ	28,91	8,00

CR _{office} + PVAc + 1 % TiO ₂		
UZORAK	P_r (MD) [N/m]	P_r (CD) [N/m]
1	160	120
2	180	120
3	200	120
4	200	120
5	200	120
6	240	140
7	240	160
8	240	160
9	240	160
10	260	160
\bar{P}_r	216,00	138,00
σ	30,72	18,87

P4.13. PRIJEDLOG JEDNOSTAVNE METODE BRZOG ODABIRA KOMPATIBILNIJEG PVAc ADHEZIVA (poglavlje 4.15.)

Tablica P4.121. Broj piksela skeniranih kapljica PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva na različitim papirnim adherentima

	BROJ PIKSELA		
	PVAc	PVAc + 1 % SiO ₂	PVAc + 1 % TiO ₂
WFO	7252	11046	5050
	9483	9759	7455
	8670	10139	6218
WFC	10078	13360	8831
	10420	11702	8138
	11672	13900	9432
CW	6938	8660	9790
	9195	10562	5372
	10686	10387	6791
WF _{office} ¹	7675	9211	4283
	8849	9427	6910
	8612	8693	5541
CR _{office}	10310	10309	8737
	9548	11251	7936
	9358	12617	8618

Tablica P4.122. Površine skeniranih kapljica PVAc i nanomodificiranih PVAc adheziva na različitim papirnim adherentima

	POVRŠINA [cm ²]		
	PVAc	PVAc + 1 % SiO ₂	PVAc + 1 % TiO ₂
WFO	0,127	0,193	0,088
	0,166	0,170	0,130
	0,151	0,177	0,109
WFC	0,176	0,233	0,154
	0,182	0,204	0,142
	0,204	0,243	0,165
CW	0,121	0,151	0,171
	0,161	0,184	0,094
	0,187	0,181	0,119
WF _{office} ¹	0,134	0,161	0,075
	0,154	0,165	0,121
	0,150	0,152	0,097
CR _{office}	0,180	0,180	0,153
	0,167	0,196	0,139
	0,163	0,220	0,150

PRILOG 5: PRIKAZ KORIŠTENIH ALATA I UREĐAJA



Slika P5.1. Ohaus MB 45 termogravimetrijski analizator vlage (poglavlje 3.2.1.1.)



Slika P5.2. Nabertherm L9/11 B180 mufolna peć (poglavlje 3.2.1.3.)



Slika P5.3. Cobb tester (poglavlje 3.2.1.4.)



Slika P5.4. Enrico Toniolo Dynamometer Tensomini Super kidalica (poglavlje 3.2.1.5.)



Slika P5.5. Dataphysics OCA 20 goniometar (poglavlje 3.2.2.)



Slika P5.6. Tescan Vega 3 SEM mikroskop (poglavlje 3.2.3.)



Slika P5.7. Shimadzu IRAffinity-21 FTIR spektrometar (poglavlje 3.2.4.)



Slika P5.8. IDM Page Pull Tester P0011 (poglavlje 3.2.5.)



Slika P5.9. MARK 10 ES30 tester s hvataljkama G1015-1 (poglavlja 3.2.6. i 3.2.9.)



Slika P5.10. X-Rite SP62 Sphere spektrofotometer (poglavlje 3.2.10.)



Slika P5.11. Kottermann 2306 klima komora (poglavlje 3.2.12.)



Slika P5.12. Solarbox 1500e komora (poglavlje 3.2.13.)



Slika P5.13. IKA T 25 Ultra-Turrax homogenizator (poglavlje 3.3.1.2.)



Slika P5.14. Enrico Toniolo DGTB001 mikrometar (poglavlje 3.3.1.3.)



Slika P5.15. Macbeth Judge II X-Rite uređaj (poglavlje 3.3.4.)

PRILOG 6: PAKET PODATAKA

1. PAKET PODATAKA_01 (PP_01) - smjernice za sustavno istraživanje kvalitete adhezijskih spojeva
2. PAKET PODATAKA_02 (PP_02) - usporedba kvalitete adhezijskih spojeva
3. PAKET PODATAKA_03 (PP_03) - usporedba kvalitete bešavno uvezanih knjiga

ŽIVOTOPIS

Gorana Petković (djevojačko Tomić), rođena 9. svibnja 1989. godine, nakon završetka opće gimnazije u rodnom Omišu, završava preddiplomski i diplomski studij na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu te 2012. godine stječe titulu magistre inženjerke grafičke tehnologije. Po završetku diplomskog studija honorarno se zapošljava u grafičkoj doradi, a potom u sveobuhvatnoj marketinškoj agenciji na poziciji grafičke dizajnerice i organizatorice *evenata*. Nakon nekoliko mjeseci prelazi u tvrtku koja se bavi osmišljavanjem, dizajniranjem i izradom informativnih i promotivnih rješenja označavanja objekata (reklamne oznake, oslikavanje pokretnih i nepokretnih objekata, unaprjeđenje korporacijskog identiteta poslovnih objekata, tisak velikog formata), a od veljače 2015. godine zaposlena je na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (Katedra za knjigoveštvo i ambalažu). Iste godine upisuje poslijediplomski studij grafičkog inženjerstva te aktivno sudjeluje na domaćim i međunarodnim znanstvenim i stručnim skupovima, znanstveno-istraživačkim projektima te kreativnim radionicama za nadarenu djecu osnovnih škola grada Zagreba (matični broj znanstvenika: 347680). Slobodno vrijeme koristi za aktivno uživanje u sportskim aktivnostima, druženju s obitelji i prijateljima te dizajniranju i ručnoj izradi.

POPIS JAVNO OBJAVLJENIH RADOVA AUTORA

KNJIGE I POGLAVLJA U KNJIGAMA

Poglavlja u knjigama (1)

Pasanec Preprotić, Suzana; **Petković, Gorana**. From Visualization Framework on Teaching Process: New Methodical Approach to the Teaching of Bookbinding in Graphic Technology. // Information Visualization Techniques in the Social Sciences and Humanities / Osinska, Veslava; Osinski, Grzegorz (ur.). Hershey, PA 17033, USA: IGI Global, 2018. str. 237-250

RADOVI U ČASOPISIMA

Znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima (1)

Petković, Gorana; Vukoje, Marina; Bota, Josip; Pasanec Preprotić, Suzana. Enhancement of Polyvinyl Acetate (PVAc) Adhesion Performance by SiO₂ and TiO₂ Nanoparticles. // Coatings, 9 (2019), 707; 9110707, 17

Znanstveni radovi u drugim časopisima (7)

Gašparić, Silvija; **Petković, Gorana**; Pasanec Preprotić, Suzana. Critical analysis of marketing in Croatian publishing. // Acta graphica, 28 (2018), 3; 93-100

Pasanec Preprotić, Suzana; **Petković, Gorana**. Learning and Teaching of Bookbinding in Graphic Technology through the context of Quality Assurance in Higher Education. // Informatio et Scientia. Information Science Research, 1 (2018), 1; 1-15.

Petković, Gorana; Rožić, Mirela; Vukoje, Marina; Pasanec Preprotić, Suzana. Interactions in polyvinyl acetate - paper adhesive joint and influence on its adhesion parameters. // Annals of Faculty Engineering Hunedoara - International Journal of Engineering, XV (2017), 1; 35-42.

Hadžija, Željko; **Petković, Gorana**; Pasanec Preprotić, Suzana. Utjecaj korištene tehnike lijepljenja na čvrstoću uveza knjige. // Polytechnic & Design, 5 (2017), 4; 267-274.

Petković, Gorana; Pasanec Preprotić, Suzana; Banić, Dubravko. Evaluation of Finished Product Quality Depending on Paper Properties and Binding Technique. // Polytechnic and design, 5 (2017), 3; 237-247.

Dasović, Eva; **Petković, Gorana**; Pasanec Preprotić, Suzana. Oblikovanje i budućnost knjižnog uveza u svijetu e-knjige. // Tehnički glasnik, 9 (2015), 4; 440-445.

Pasanec Preprotić, Suzana; Budimir, Ivan; **Tomić, Gorana**. Evaluation of binding strength depending on the adhesive binding methods. // Acta graphica, 26 (2015), 1-2; 20-27.

RADOVI U ZBORNICIMA SKUPOVA

Znanstveni radovi u zbornicima skupova (5)

Petković, Gorana; Bolanča Mirković, Ivana; Pasanec Preprotić, Suzana. Čvrstoća adhezijskih nanomodificiranih polivinil-acetatnih spojeva uslijed promjene temperature i vlage. // Zbornik radova MATRIB 2019 / Šolić, Sanja ; Schauperl, Zdravko ; Pugar, Daniel (ur.). Zagreb: HDMT - Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, 2019. str. 247-256. (predavanje)

Blažević, Dinko; Pasanec Preprotić, Suzana; **Petković, Gorana**. Razvoj fine motorike kod učenika upotrebom materijala i alata karakterističnih za grafičku proizvodnju. // *Printing&Design19* / Žiljak Gršić, Jana (ur.). Zagreb: Fotosoft d.o.o., 2019. str. 191-196 (predavanje)

Petković, Gorana; Pasanec Preprotić, Suzana; Vukoje, Marina. The Quality Assessment of Bookbinding Strength for Polyvinyl Acetate Adhesive (PVAc) and Nanomodified PVAc Adhesives. // *Proceedings - 9th International Symposium on Graphic Engineering and Design* / Kašiković, Nemanja (ur.). Novi Sad: University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, 2018. str. 109-119 (predavanje)

Petković, Gorana; Rožić, Mirela; Vukoje, Marina; Pasanec Preprotić, Suzana. Interactions in polyvinyl acetate - paper adhesive joint and influence on its adhesion parameters. // *Proceedings - 8th International Symposium on Graphic Engineering and Design* / Živko Pavlović (ur.). Novi Sad, Srbija: University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, 2016. str. 91-101. (predavanje)

Tomić, Gorana; Mrvac, Nikola; Matijević, Mile; Kozina, Goran. Elektroničko izdavaštvo - budućnost časopisa?. // 16. međunarodna konferencija tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić - Zbornik Radova / Mikota, Miroslav (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara, Hrvatska, 2012. str. 419-430. (predavanje)

SAŽECI SA SKUPOVA

Sažeci u zbornicima skupova (9)

Bolanča Mirković, Ivana; Vukoje, Marina; **Petković, Gorana**. Utjecaj vizualnih elemenata eko proizvoda kartonske ambalaže na odluku o kupnji. // *Printing&Design20* / Žiljak Gršić, Jana (ur.). Zagreb: Fotosoft d.o.o., 2020. str. 147-147 (predavanje)

Belina, Marija; Pasanec Preprotić, Suzana; **Petković, Gorana**. Opremanje autorske knjige „xy“ i njezina modifikacija u knjižnoj tipografiji. // *Printing&Design20* / Žiljak Gršić, Jana (ur.). Zagreb: Fotosoft d.o.o., 2020. str. 145-145 (predavanje)

Vukoje, Marina; Bolanča Mirković, Ivana; **Petković, Gorana**. Primjena FT-IR spektroskopije u analizi recikliranih papira. // *Book of Abstracts - 23rd International conference on printing, design and graphic communications Blaž Baromić 2019* / Mikota, Miroslav (ur.). Zagreb: Grafički fakultet, 2019. 8, str. 23-23. (poster)

Dominik, Mesarić; Pasanec Preprotić, Suzana; **Petković, Gorana**. Poboljšanje funkcionalnosti uveza kataloga specifične namjene. // *Book of Abstracts - 23rd International conference on printing, design and graphic communications Blaž Baromić 2019* / Mikota, Miroslav (ur.). Zagreb: Grafički fakultet, 2019. str. 52-52. (predavanje)

Kulčar, Rahela; Krajnović, Ivana; Vukoje, Marina; Ivanković, Kristijan; **Petković, Gorana**. UV stabilnost reverzibilnih termokromnih boja različitih karakteristika otisnutih na papiru s određenim postotkom recikliranih vlakana. // *Book of Abstracts - 23rd International conference on printing, design and graphic communications Blaž Baromić 2019* / Mikota, Miroslav (ur.). Zagreb: Grafički fakultet, 2019. str. 19-19. (poster)

Perdijić, Duje; Pasanec Preprotić, Suzana; **Petković, Gorana**. Trendovi u knjigoveštvu. // 22. međunarodna konferencija tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija - Zbornik sažetaka / Mikota, Miroslav (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara, 2018. str. 25-25 (poster)

Milašinčić, Davor; Pasanec Preprotić, Suzana; **Petković, Gorana**. Oblikovanje i projektiranje slikovnice za dvoje. // Printing&Design18 / Žiljak Gršić, Jana (ur.). Zagreb: Fotosoft d.o.o., 2018. str. 20-20. (predavanje)

Hadžija, Željko; **Petković, Gorana**; Pasanec Preprotić, Suzana. Utjecaj korištene tehnike lijepljenja na čvrstoću uveza. // Printing&Design17 / Žiljak, Jana (ur.). Zagreb: Fotosoft d.o.o., 2017. str. 48-48 (predavanje)

Petković, Gorana; Pasanec Preprotić, Suzana. Utjecaj digitalnog tiska na čvrstoću bešavne forme uveza. // 20. međunarodna konferencija tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija - Zbornik sažetaka / Miroslav Mikota (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara, 2016. str. 62-62. (poster)

OCJENSKI RADOVI

Diplomski i završni radovi (2)

Tomić, Gorana. Elektroničko izdavaštvo - budućnost časopisa. 2012., diplomski rad, diplomski studij, Grafički fakultet, Zagreb. (mentor: Nikola Mrvac)

Tomić, Gorana. Kvaliteta valovitog kartona za izradu ambalaže. 2010., završni rad, preddiplomski studij, Grafički fakultet, Zagreb. (mentor: Darko Babić)
